



TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

TRÜ KEEMIAOSAKOND
1977-1987

TARTU 1989

TRÜ KEEMIAOSAKOND

1977-1987

Materjale keemiaosakonna
esmakursuslastele

TARTU 1989

Kinnitatud füüsika-keemiateaduskonna nõukogus
19. oktoobril 1988.a.

Käesolev kogumik on koostatud keemiaosakonna üliõpilaste, eeskätt esmakursuslaste jaoks ülevaate saamiseks keemiaosakonnas toimuva õppetöö ja läbiviidava teadustöö kohta.

Artiklid on esitatud autorite tähestikulises järjekorras. Neis sisalduvad andmed seisuga kuni 31. detsember 1987. Kateedrite teadustöö on antud suundade järgi.

ANALÜÜTILISE KEEMIA KATEEDER AASTATEL 1977-1987

I.Koppel, H.Laanpere, M.-L.Allsalu, H.Kokk, H.Kuus

Nimetatud perioodil võib analüütilise keemia kateedri tööd piiritleda kahes suunas:

1. õppetöö erinevate teaduskondade üliõpilastega,
2. riigieelarveline ja lepinguline teaduslik uurimistöö.

1977.a. oli kateedris 6 õppejõudu ning kateedrit juhtas prof.kt. Ülo Haldna. Samal aastal kaitsesid edukalt kandidaadi väitekirja kateedri vanemteadur T.Lepiku (kes hiljem siirdus tööle EPA-sse) ja assistent H.Vahemets. Kahe aasta möödudes lisandus õppejõuna kateedri koosseisu assistent E.Pedak, kes ka kohe (1979) kaitses keemiakandidaadi kraadi.

1980.a. septembris, seoses Ü.Haldna lahkumisega Tallinnasse, sai kateedri juhatajaks endine TRÜ anorgaanilise keemia kateedri dotsent H.Laanpere. Ta oli sellel ametikohal kuni 1987.a. detsembrini, mil ta tervislikel põhjustel loobus. Uueks kateedri juhatajaks sai keemiadoktor I.Koppel, kes enne töötas TRÜ keemilise kineetika ja katalüüsi laboratooriumis juhatajana. 1988. a. alguseks oli kateedris 7 õppejõudu - kateedri juhataja prof.kt. I. Koppel, dotsendid M.-L.Allsalu, H.Kokk ja H.Laanpere, vanemõpetaja H.Kuus ning assistendid E.Pedak ja H.Vahemets. Staažikas õppejõud dotsent L.Suit siirdus pensionile ning töötab käesoleval ajal kateedri meistri kohal.

1984.a. sügisel suunati kateedri insener V.Nikolajev Leningradi Polütehnilisse Instituuti sihtaspirantuuri aatomsorptsioonist spektromeetria alal, mille ta ka edukalt lõpetas, kaitses füüsika-matemaatikakandidaadi kraadi analüütilise keemia erialal 1988.a. jaanuaris. Kateedri vanemlaborant I.Vetka on mittestatsionaarses aspirantuuris anorgaanilise keemia kateedris elektroanalüüsi alal keemiadoktor prof. V.Pasti juhendamisel.

Analüütilise keemia kateedri tegevuses on keskne koht õppetööl. Peale keemiaosakonna üliõpilaste toimub õppetöö veel arstiteaduskonna kõikide osakondade üliõpilastega, samuti bioloogia, geoloogia ja kaubatundmise osakondade üliõpilastega. Aasta üldkoormus on vaadeldaval perioodil kõiku-

nud 5900 kuni 6400 tunnini aastas. Kõikumised on tingitud vastavate osakondade õppeplaani muutustest. Ajavahemikul 1981-1985 tegeles analüütilise keemia kateeder ka kahe lennu nahakeemia eriala üliõpilastega.

Keemiaosakonna üliõpilastel on õppetöö analüütilises keemias vastavalt õppeplaanile III, IV ja V semestril. Selle aine loenguid luges perioodi algul prof.kt.Ü.Haldna, hiljem van.-õpetaja H.Kuus ja dots. H.Laanpere, praktikume juhendavad van.-õpetaja H.Kuus ja assistent H.Vahemets. Erikursusi loevad prof. I.Koppel (mass-spektromeetria), dots. H.Kokk (optilised analüüsimeetodid) ja van.-õpetaja H.Kuus (keemilised analüüsimeetodid, haruldaste ja hajutatud elementide analüütiline keemia). Füüsikaliste uurimismetodite üldkursust keemiaosakonna III kursuse üliõpilastele loevad prof. I.Koppel ja dots. U.Mölder (geofüüsika kateeder). Füüsikalise-keemiliste analüüsimeetodite praktikumi (V semestril) juhendas dots. H.Kokk ning lepinguliste tööde vanemteadur L.Paama. Vaatamata aparatuursetele raskustele on seda praktikumi püütud modifitseerida. Sisse on võetud elektrokeemilistele analüüsimeetoditele põhinevaid töid. Keemia II kursuse praktikumis toimus kvalitatiivse analüüsi osatähtsuse tõus.

Teiste teaduskondade üliõpilaste õpetamisel andis häid tulemusi uute kontrollimeetodite sisseviimine. Samuti suurenes üliõpilaste iseseisva töö osatähtsus.

Kateeder on pidevalt välja andnud metoodilisi juhendeid, nii uusi kui ka parandatud ja täiendatud kordustrükke. Selle tööga on haaratud kõik kateedri õppejõud. Kateedri õppejõu H.Kuusi (varem oli sellega seotud ka prof.kt.Ü.Haldna) poolt koostati analüütilise keemia õpiku käsikiri. Selle esimene osa käsitleb kvalitatiivset, teine kvantitatiivset analüüsi. Mõlemad on üle antud kirjastusele "Valgus". Kahjuks on selle nii vajaliku õpiku väljaandmine takerdunud põhiliselt kateedrist ja autorist mitteolenevatel põhjustel.

Kateedri töötajad (H.Kuus, H.Laanpere, L.Suit) võtavad osa ENE artiklite koostamisest ja retsenseerimisest. Dots. H.Laanpere koostas keskkooli X klassile fakultatiivkursuse õpiku "Tööstuskeemia" ning metoodilise materjali õpetajate-

le nimetatud kursuse käsitlemiseks.

Teiseks tähtsaks tööloiguks on kateedri teaduslik töö, mis toimus mitmes suunas. Suur hulk töid oli seotud füüsikalisk-keemiliste analüüsimeetodite väljatöötamise ja rakendamise (algul juhendas prof.kt. Ü.Haldna, hiljem dots.L.Suit). Algul toimus töö selle probleemi raamides suunas teema "Lõõsed tasakaalud lahustes" vallas. See oli teoreetilise suunitlusega ja käsitles peamiselt nõrkade orgaaniliste aluste käitumist tugevate hapete vesilahustes. Kasutati spektrofotomeetriaat UV spektriosas ja diferentsiaalkonduktomeetriaat. Avaldati 15 teaduslikku artiklit ja esineti üleliidulisel ja rahvusvahelisel konverentsil. Peale Ü.Haldna lahkumist oli põhitähelepanu pööratud pindmiste ioonitide ja ioonivahetusomadustega kilede saamisele, nende omaduste uurimisele ja kasutamisele praktikas. Tehti kindlaks seaduspärasus naatriumhalogeniidide kromatograafilisel eraldamisel nende segust. Uuritakse uute sorbentide kasutamisel esinevaid seaduspärasusi elueerimisprotsessis. Avaldati 15 artiklit ning saadi 1 autori-tunnistus. Sellest uurimistöö suunast võtsid osa dotsendid L.Suit, H.Laanpere, van.-õpetaja H.Kuus ja assistent H.Vahe-mets.

Sama uurimissuuna raames teeb kateeder 1984.a. alates tihedat koostööd Leningradi PI analüütilise keemia kateedriga, kus viibis edukas sihtaspirantuuris (vt. ülal) kateedri insener V.Nikolajev.

Teostatud tööde temaatika hõlmab aatomabsorptsioonanalüüsi (AA) niisuguseid teoreetilisi aspekte, nagu resonantsjoonte kuju ja laiuse, aga ka atoomarsete metallaurude difusioonikoefitsientide sõltuvus tingimustest, samuti ka leelis- ja leelismuldmetallide AA-analüüsimeetodite väljatöötamist ning grafiidi katalüütilise oksüdeerimise mehhanismi uurimist. Töö tulemused on lisaks V.Nikolajevi dissertatsioonis esitatud 9 artiklis üleliidulistes ja rahvusvahelistes ajakirjades ning mitmetel kodu- ja välismaistel konverentsidel.

Füüsikaliste ning füüsikalisk-keemiliste uurimismeetodite arendamise ning rakendamisega seotud töösuunaga haakuvad loogiliselt ka praeguse kateedri juhataja I.Koppeli vaadel-

daval ajaperioodil (1977-1987) teostatud uuringud TRÜ keemilise kineetika ja katalüüsi laboratooriumi koosseisus. Nime- tatud tööd on pühendatud orgaaniliste ainete elektronstruk- tuuri, reaktsioonivõime, keskkonnaefektide energaetika ja mitmete muude fundamentaalkarakteristikute eksperimentaalse- le (ioonsüklotronresonants-spektromeetria esmajuurutus NSV Liidus jne.) ning teoreetilisele uurimisele keemilise füüsi- ka, füüsikalise keemia ning kvantkeemia meetoditega.

I.Koppeli vaadeldava perioodi tööde tulemused on summee- ritud 1936.a. NSVL TA Keemilise Füüsika Instituudis kaitsitud doktoritöös "Struktuuri mõju orgaaniliste ainete prooton- afiinsustele ja ionisatsioonipotentsiaalidele" ja rohkem kui 60 publikatsioonis NSVL-s ja välismaal ning paljudes ette- kannetes rahvusvahelistel (USA, Kanada jt.) ja üleliidulis- tel konverentsidel. Lähemaks ülevaateks vt. käesolevas kogu- mikus olevat V.Palmi jt. artiklit "Teaduslikust uurimistööst füüsikalise orgaanilise keemia, keemilise füüsika, orgaanili- se peensüntheesi ja bioorgaanilise keemia alal (1977-1987)".

Teiseks eluliseks uurimistöö suunaks oli dots.M.-L.All- salu juhendatud uuringud luminestsentsi ja selle rakenduste valdkonnas. 1977-1986.a. tehti lepingulisi uurimistöid üld- maksumusega 800 tuhat rubla teemadel "Termoluminofooride väl- jatöötamine individuaal- ja tööstusdosimeetria jaoks" ja "Efektiivsete katoodeluminofooride süntees ja uurimine". Uuri- misgrupis töötas 5 vanemteadurit (M.Kerikmäe, M.Orav, E.Pe- dak, A.Ratas, I.Riiv) ja 4 nooremteadurit (M.Must, L.Grehho- va, A.Lust, E.Pärnoja). Lepingulises uurimistöös saadud tu- lemusi on avaldatud 28 publitseeritud teadustöös.

Pika aja vältel on uuritud luminofore leelismuldmetal- lide sulfiidide, sulfaatide ja fluoriidide alusel, mille ka- sutusalaks on termoluminestsentsdosimeetria. Lähtudes dosi- meetria erinevate harude nõudmistest on välja töötatud efek- tiivsed termoluminofoorid, mille alusel valmistatud detekto- rid on kasutatavad individuaal- ja tööstusdosimeetrias ning ümbritseva keskkonna radioloogiliseks kontrolliks. Kõrge ra- diatsioonikindlusega termoluminestsentsdetektorite ($\text{CaF}_2\text{-Mn}$) jaoks on välja töötatud originaalne sünteesimetoodika, mille kohta on välja antud 2 autoritunnistust. Autoritunnistuse vää- riliseks tunnistati ka põhinõtteliselt uus meetoodika detek-

torite valmistamiseks kõrge tundlikkusega luminofoori CaSO_4 -Dy alusel. Alates 1985.a. on intensiivselt tegeldud uute dosimeetriliste materjalide otsinguga, mille tulemuseks on kõrge tundlikkusega termoluminofoor tseeriumiga aktiveeritud strontsiüsilikaadi alusel. Antud luminofoor võimaldab registreerida ioniseerivat kiirgust ekstremaalsetes tingimustes (kõrge temperatuur). Koeekvivalentse aine liitiumtetraboraadi alusel sünteesitud termoluminestsentsdetektorid on edukalt kasutatavad individuaaldosimeetrias. Eelpoolnimetatud termoluminestsentsdetektorid on korduvalt eksponeeritud rahvusvahelistel, üleliidulistel ja vabariiklikel näitustel.

Efektiivsete katoodluminofooride otsingul osutusid eriti perspektiivseteks tseeriumiga ja euroopiumiga aktiveeritud leelismuldmetallsulfiidid. Luminofoorid CaS-Ce ja CaS-Eu on tunnistatud leiutiseks ja juurutatud praktikasse. Mõlemad katoodluminofoorid paistavad silma kõrge energeetilise saagise ja kergesti varieeritavate värvuskoordinaatide poolest. Eriti märkimisväärne on uuritud katoodluminofooride helenemise intensiivsuse lineaarne sõltuvus laias voolutiheduste vahemikus, mis võimaldab neid kasutada printsipiaalselt uut tüüpi elektronkiirte torudes. On välja töötatud meetodika leelismuldmetallsulfiidluminofooride hüdrolüütilise stabiilsuse tagamiseks, mis tunduvalt lihtsustab nende praktilist kasutamist.

Luminofooride saamiseks kasutati kõrge puhtusastmega lähteaineid, millised sünteesiti kollektiivi poolt väljatöötatud originaalse meetodika alusel.

M.-L.Allsalu poolt juhendatav teadustöö on koordineeritud NSVL TA ja üleliidulise sihtprogrammiga.

Uurimisgrupil on teadus- ja lepingulised sidemed ENSV TA Füüsika Instituudi, TRÜ eksperimentaalfüüsika kateedri, üleliiduliste aparatuurihituse instituutide, üleliidulise luminofooride uurimise instituudi ja teiste teadusasutustega. Pikaajalised ja viljakad on ka M.-L.Allsalu poolt juhendatava kollektiivi teadussidemed Moskva Riikliku Ülikooli füüsikutega. Sotsialistliku koostöölepingu alusel saadud tulemuste põhjal on avaldatud 24 teaduslikku tööd.

Kollektiivi juhendajale M.-L.Allsalule määrati koos gru-

pi ENSV TA FI ja TRÜ füüsikaosakonna töötajatega 1987.a. Sest-
ti NSV riiklik preemia. 1985.a. omistati reale kollektiivi
liikmetele NSVL leiduri nimetus.

Kolmandaks põhiliseks kateedri teadustöö lõiguks olid
dots. H.Koka juhendamisel teostatud tööd, mille eesmärgiks
oli analüüsimeetodite väljatöötamine ohutute töötingimuste
tagamiseks keemiatööstuses ja elukeskkonna (õhu ja vee) puh-
tuse kaitseks. Tööd viidi läbi NSVL Keemiatööstusministeeriu-
mi koordinatsiooniplaanide ning määruste alusel lepinguliste
töödena Severodonetskis asuva Üleliidulise Keemiatööstuse
Ohutustehnika Instituudiga ja Krimmis asuva Üleliidulise Joo-
di- ja Broomitööstuse Instituudiga.

Põhiliseks osaks läbiviidud töödest oli indikaator- ja
kiirmeetodite väljatöötamine kahjulike ainete (fosfaan, ve-
sinikkloriid, α -klooratsetofenoon) määramiseks õhus (H.Kokk,
L.Paama, K.Kaart, M.Must). Tööde tulemusena saadi uudseid la-
hendusi ning mitmed väljatöötatud meetodid leidsid kohese ra-
kenduse. Nii töötati välja indikaatortorud fosfaani ja vesi-
nikkloriidi määramiseks õhus, mille kohta anti välja autori-
tunnistused. Fosfaani määramise kiirmeetod võeti kasutusele
V.I.Lenini nimelises Sokolovski-Sarbai kaevanduses (Kasahhi
NSV). Meetod α -klooratsetofenooni määramiseks õhus kinnita-
ti üleliiduliseks tehniliseks tingimuseks ja selle kasutami-
ne on kohustuslik kogu Nõukogude Liidu ulatuses.

Teiseks suuremaks osaks läbiviidud töödest oli meetodi-
te väljatöötamine broomi sisaldavate antipüreenide mikrohu-
lake määramiseks õhus ja heitvetes (H.Kokk, L.Paama, K.Kaart).
Nii on viimasel ajal Nõukogude Liidus planeeritud laialdane
heksabromotsüklododekaani, heksabromobuteen-2, 1,1,3-tribro-
mopropaani ja teiste suure broomi sisaldusega orgaaniliste
ainete tootmine, mis on kasutatavad plastmasside tulekindlu-
se tõstmiseks. Enne suurtootmise alustamist peavad olema aga
välja selgitatud tootmisele tulevate ainete toksilised oma-
dused, kindlaks määratud nende lubatud piirkontsentratsioo-
nid õhus ja heitvetes ning lahendatud lubatud piirkontsent-
ratsioonide analüütiline kontroll. Kateedris läbiviidud töö-
de tulemusena õnnestuski välja töötada rida meetodeid (foto-
meetrilised, ionomeetrilised ja gaasikromatograafilised mää-

todid) suure broomi sisaldusega antipüreenide mikrohulkade määramiseks.

Vaadeldud ajavahemikul on sellesuunaliste tööde põhjal saadud 3 autoritunnistust. Trükis on ilmunud 26 artiklit. Töö tulemusi on tutvustatud kõikidel tähtsamatel üleliidulistel analüütilise keemia alastel konverentsidel.

Kateedri teadustöö seondub ka edaspidi ülalloetletud uurimissuundadega. Oluliselt peab aga tõusma kaasaegsete füüsikaliste uurimismeetodite (tuumamagnetresonants, ioon-tsüklotronresonants, mass-spektromeetria jne.) ja arvutus-tehnika osatähtsus uurimistöös. Ainete elektronstruktuuri väljaselgitamiseks on reaalne ja perspektiivne kasutada senisest enam moodsaid abinitio ja poolempiirilisi kvantkeemilisi meetodeid. Radikaalset uuendamist ja täiendamist vajab kateedri materiaaltehniline baas.

Loogiliseks jätkuks uuringutele luminesentsmaterjalide sünteesi ja omaduste uurimiste alastele töödele saavad juba alustatud ulatuslikud uuringud (juhendajad I.Koppel ja M.-L.Allsalu) ühe kaasaja tähtprobleemi - kõrgtemperatuursete ülijuhtide sünteesi ja omaduste uurimise valdkonnas. Tööd toimuvad koostöö raames ENSV TA FI (programmi juhendaja NSVL TA akadeemik K.Rebane) ja ENSV TA KBFI (programmi juhendaja ENSV TA akadeemik E.Lippmaa) teadlastega.

ELEKTROKEEMIA ARENGUST TARTU ÜLIKOOLIS LÄBI AEGADE

U.Palm

Vähe on teadusharusid, millede sünd ja areng paljude aastakümnete, isegi aastasade vältel on vahetult seostatav meie vana ülikooli ühe või teise allüksusega. Täielikus vastavuses ajaloolise tõega võime loodus- ja täppisteaduste hulgas lugeda niisugusteks teadusteks füüsikalist keemiat (Nobeli 1909.a. keemialaureaat W.Ostwald, G.Tammann jt.), eksperimentaalset farmakoloogiat (R.Buchheim), "füsioloogilist keemiat" (biokeemia) (Bidder, G.Schmidt, E.Kobert) ja mitmeid teisi teadusharusid, milledest ulatuslikumaid ja ülikoolis üks järjepidevamaid on olnud elektrokeemia /1,2/. Elektrokeemia on tänapäeva arusaamade seisukohalt üks ainulaadsemaid teadusalasid, kus võime peaaegu kuupäevalise täpsusega fikseerida tema tekkeomendi - 20.märts aastal 1800, sest siis sai teadusmaailmale teatavaks suure itaalia füüsiku Alessandro Volta (1745-1827) inimsivilisatsioonis pööret tekitanud galvaanielemendi (nimetatakse sageli ka Volta sambaks) avastamine /3/. Galvaani elemendi kujul sai inimkond esmakordselt enda käsutusse seadeldise varieeritava pinge ja tugevusega pideva elektrivoolu saamiseks. Tõsi, teadlased oskasid juba ligi sadakond aastat varem konserveerida või indutseerida elektrilaenguid ja saada nende abil lühiajalisi mittekontrollitava tugevusega vooluimpulsse, kuid parimal juhul võib seda perioodi vaadelda Volta-eelsena, mille vältel teadlased jõudsid veendumusele, et keemiliste reaktsioonide ning elektrinähtuste vahel valitseb tihe, kuid siiski üsna mõistetamatu seos. Kaasaja elektrokeemia uurimisobjektiks on keemiliste reaktsioonide ning nendega kaasnevate elektriliste protsesside vastastikuse seose selgitamine kõige erinevamate süsteemides. Rõhutame veelkordselt, et niisuguse probleemi uurimine sai võimalikuks vaid pärast A.Volta avastust.

Kui galvaani elemendi kirjeldus ning selle seadme pidevat elektritenergiat genereeriv toime said Londoni Kuningliku Seltsi presidendi J.Banksi kaudu 1800.a. üldteatavaks, lülitusid selle esimesel pilgul lihtsa, kuid müstilise seadme

ning tema toimetel põhjustatud elektrokeemiliste nähtuste (alg-
selt peamiselt elektrolüüs) uurimisse praktiliselt kõik sel-
le aja keemikud ja füüsikud, samuti arstid, bioloogid jt. eri-
alade esindajad /4/. Peame rõhutama, et juba sama, 1800. aasta
sügisel, s.t. originaalselt äärmiselt värsketel jälgedel alus-
tas galvaanilise elektri süstemaatilist uurimist, mis väikes-
te vaheaegadega jätkus ligi pool sajandit, ka 1802. a. taas-
avatud Tartu Ülikooli esimene rektor G.F.Parrot (1767-1852),
kes sel perioodil veel elas Riias, töötades seal Liivimaa
Üldkasuliku Majandusühingu sekretärina /5/. Ta teostas oma
uurimusi koos selleaegse Riia apteekri D.H.Grindeliga (1776-
1836), hilisema kauaaegse Tartu Ülikooli keemiaprofessori ja
rektoriga (1804-1814; 1819-1822). Kui Grindeli kiindumus gal-
vanismi uurimisse oli rohkem tavaline kaasaminek teaduse (na-
gu praegu kõrgtemperatuurilise ülijuhtivusega võime massili-
selt kogeda) järjekordse suurmoega, siis meie esimese rekto-
ri kohta tuleb väita, et G.F.Parrot leidis siit oma elutöö
peasuuna. Juba 1801.a. sügisel, korraldades juba Tartus üht-
lasi tulevase ülikooli avamise asju, saatis ta publitseeri-
miseks elektrokeemia ajaloos jääva tähtsusega töö, milles ühe
esimesena maailmas arendas galvaanilise elektri nn. keemili-
se teooria /6/. Kui arvestada, et G.F.Parroti esimesed uuri-
mused ilmusid vaid 10-15 aastat pärast A.A.Lavoisier' nn.
suurpuhastust keemias (põlemisprotsessi keemilise teooria
loomine, tõelise keemilise elemendi mõiste formuleerimine,
flogistoniteooria alusseisukontade põrmustamine jne.), siis
pärast mõningate alkeemia rudimentide kõrvalejätmist (soo-
jus- ja valguslained jne.) on Parrot tänapäeva seisukohtadelt iga-
ti põhjendatud galvaanielelenendi teadusliku teooria ühe as-
pekti - nn. keemilise teooria looja. Parroti järgi on gal-
vaanielektri allikaks selles elemendis kulgevate keemiliste
oksüdatsiooni-redutseerimisprotsessides vabanev energia /6,
7/. Iol ajal ühinesid nende vaadetega vaid üksikud (inglased
H.Wollaston, W.Cruikshank, osalt ka H.Davy, itaallane G.V.M.
Falconi), hiljem de A. la Rive, M.Faraday jt., kuid enamik
oma aja juhtteadlasi jäid Volta enda esitatud nn.kontaktteoo-
ria (galvaanielektri allikaks vaid kontakt kahe erineva me-
talli vahel) toetajateks. Võime väita, et Volta teooria on
elektrofüüsikaline, Parroti oma aga elektrokeemiline, juba

selles mõttes on Parrot üks elektrokeemia loojaid, kes oma teoorias püüdis ühendada keemilised ja elektrilised nähtused. Juba peale Parrotit, sajandi 80-ndatel aastatel näitas nimekäs saksa füsiko-keemik W. Nernst (1864-1941), et Parroti keemiline teooria on põhjendatav ka kvantitatiivselt, ta tuletas juba konkreetseid võrrandeid galvaanielemendi elektromotoorjõu arvutamiseks. Märkime, et nendes W. Nernsti uurimustes osales 1888-89.a. ka eesti päritoluga noor tolleaegne ülikooli dotsent Gustav Tammann (1861-1938).

Tuleb veel rõhutada, et Parrot arendas 1801-02.a. välja tervikliku vaadete kontseptsiooni metallelektroodi ja lahuse kokkupuute piirpinna nn. elektromolekulaarse struktuuri kohta, kus võime leida tänapäeval elektriliseks kaksikkihiks nimetatava elektrilaengute geomeetrilise jaotuse üsna algelise prototüübi /1/, mille üldtunnustatud edasiarenduse esitas 1853.a. H. Helmholtz. Parroti Tartu-perioodist (see kestis kuni 1826. aastani, mil ta siirdus Peterburgi) pärineb rohkesti tänapäevases mõttes tõeliselt elektrokeemilisi uurimusi galvaanielemendi konstruktsioonide täiustamisest, metallide elektrokristallisatsioonist ja lahustumisest, paljudest muudest elektrollüüsinähtustest jm. Ta publitseeris oma uurimistulemused arvukates monograafiates, Lääne-Euroopa või Peterburi TA väljaannetes /1/. Parroti elektrokeemiauurimused olid tema kaasaegsetele kahtlemata tuntud, neid tsiteeriti ja arvestati, kuid siiski ei leidnud nad täit hindamist, sest keemiliste ja elektriliste nähtuste sügava läbipõimituse mõistmiseks seisid ees Faraday, Ostwaldi ja Arrheniuse tööd. Lisaks öeldule oli üks põhjusi Parroti äärmiselt poleemiline ja kohati isekas esituslaad, oponentide põrmustamis- või naeruvääristamiskatsed jne. Karuteene osutas Parrotile ka tema hilisem järgija Tartu Ülikooli keemiakateedris Wilhelm Ostwald, kes ulatuslikult uuris mitmeid elektrokeemilisi probleeme, oma halvustavate hinnangutega Parroti varasematele töödele, W. Ostwaldi muidu autoriteetses monograafias "Elektrochemie. Ihre Geschichte und Lehre" /3/. Kõigest hoolimata võime siiski väita, et kaasaegse elektrokeemia üks vähesed sünnikohti oli Tartu ülikool kõrvuti Padua ülikooliga, Londoni Kuningliku Seltsi ja veel mõne üksiku Euroopa teaduskeskusega.

Noor kujunev elektrokeemia ei olnud meie ülikoolis juhkulaline G.F.Parroti isiku näol, vaid selle teadusharu ühed või teised probleemid on leidnud siin süvakäsitlemist ja põhimõttelist edasiarendamist peaaegu kogu taasavatud ülikooli pideva edasise tegevuse vältel. Erilist tähtsust elektrokeemia arengus omavad 1820-23.a. Parroti juures õppinud, hilisema Peterburi akadeemiku Emil Lenzi (1804-1865) tööd. Kõrvuti elektromagnetilise induksiooni põhiseaduste avastamisega, elektrivoolu soojusliku toime fundamentaaluurimisega ja teiste kapitaalsete töödega 40-ndatel aastatel pärineb temalt rida praktilise väärtusega töid. Olulised olid tema tööd lahuste elektrolüütilise dissotsiatsiooniteooria arendamisel, elektrokristallisatsiooni ja muudes valdkondades /8/. Huvitav, et erinevalt Parrotist annab Ostwald oma kuulsas monograafias füüsikalise keemia alal E.Lenzi töödele kõrge hinnangu /3,8/.

Jäävaks panuseks elektrokeemia arengusse on nimeka Tartu professori M.Jacobi (1801-1875) poolt Tartus 1835-40 avastatud galvanoplastiline meetod reljeefsete kujutiste saamiseks /2/. Hiljem, olles samuti akadeemik Peterburis, teges M.Jacobi palju elektrokeemiliste elementide loomisega sõjalisteks eesmärkideks (miinisütikud), ennetades nendes töodes terveid aastakümneid vastavad Lääne-Euroopa teadlaste saavutused. Pole kahtlust G.F.Parroti kui vene füüsika faktilise liidri määravas rollis nii Lenzi kui Jacobi üleminekul Peterburgi, nende valimisel Peterburi TA liikmeteks ning nende kasvamisel juhtivateks teadlasteks Akadeemias ja maailmateaduses üldse.

Möödunud sajandi 60-70-ndatel aastatel juurdusid kindlalt laboratoorsesse uurimispraktikasse, samuti õppeprotsessi mitmed elektrokeemilised uurimis- ja mõõtmismeetodid (elekttrijuhtivus, EMJ mõõtmine, kapillaarelektromeeter, elektrolüüs, mahtuvuse mõõtmine jne.). Nende täiustamises ning rakendusala laiendamisel on suured teened Tartu ülikooli keemikutele (W.Ostwald, C.Schmidt, G.Tammann, J.Lemberg, A.D.Borogavlenski jt.). Jäävaks panuseks elektrokeemia arengusse on aastail 1904-08 Tartu ülikooli keemiakateedrit juhtinud professor L.V.Pissarževski töödel mittevsesilamuste elektrijuhtivuse uurimisel, kes avastas 1905-06 nn. Waldeni-Pissarževski

reegli, mille kohaselt lahuste viskoossuse ja ioonide piirilise elektrikujuhtivuse korrutis on lahusti loomusest sõltumatu konstantne suurus.

Uus tõusulaine elektrokeemia arengus Tartus sai alguse 1952.a., mil siin asus tööle vastne Leningradi ülikooli keemiakandidaat S.A.Nikolajeva, kes nimeka nõukogude elektrokeemiku J.V.Durdini (1900-1981) õpilasena jätkas temale omase energilisusega Tartus anorgaanilise keemia kateedris oma Leningradi-perioodi õpetaja suunda - metallialgaamide lahustumiskineetika uurimist. Põhitööjõuks olid üks-kaks laboranti ja vanemate kursuste üliõpilased, esmakordselt hakati meie ülikoolis spetsialiseerima üliõpilasi elektrokeemias. Dotsent S.A.Nikolajeva üheks õpilaseks sai ka käesolevate ridade autor, kellel 1957.a. valmis diplomitöö teemal "Halogeniidioonide adsorptsiooni uurimine vaskamalgaamil", mille põhitulemused ilmusid trükist mõne aasta pärast keskajakirjanduses. /9/. Probleemiks oli halogeniidide adsorptsiooni ning elektrilise kaksikkihi ehituse uurimine vaskamalgaamil. Nimetatud töö põhiväärtus pole siiski üsnagi tagasihoidlikes uurimistulemustes, vaid ehk selles, et siit peale on TRÜ-s viimase kolmekümne aasta vältel pidevalt intensiivselt tegeldud elektrilise kaksikkihi uurimisega kõige erinevates süsteemides, milliste tulemused on leidnud püsiväärtuse kaasaja elektrokeemias.

Otsustavaks tänapäevaste uurimismeetodite kasutuselevõtmises, töökultuuri järsus tõusus suure elektrokeemia nõuetele vastavale tasemele oli praeguse anorgaanilise keemia kateedri juhataja prof. V.Pasti tagasipöördumine Moskvast 1956. aastal, kus ta edukalt kaitses maailmakuulsa akadeemiku A.N. Frumkini aspirandina oma kandidaaditöö vesiniku katoodse eraldumise kineetikast rauarühma metallidel. Arvestades aga kateedri primitiivset aparatuurset baasi (puudusid isegi vajaliku täpsusega voolu- ja potentsiaalimõõtmise seadmed, rääkimata veidigi komplitseeritumatest riistadest) põlnud eielektrokeemilise kineetika ega kaksikkihi molekulaarse ehituse kvantitatiivne uurimine mõeldav. Seetõttu aastail 1957-1962 oli kateedris põhiprobleemiks vastava unikaalse aparatuuri ehitamine ning juurutamine, sest tööstuslikke seadmeid liht-

salt ei toodetud. Importaparatuuri kättesaamine oli lootusetu. Lisaks kõigele puudus Tartus täielikult kaasaegne välismaine elektrookeemiline kirjandus, peamisteks ajakirjadeksolid "Журнал физической химии", "Доклады Академии Наук", "Журнал прикладной электрохимии" ja mõned teised. Seega elektrookeemilise erialase kirjanduskataloogi loomine oli teiseks suureks probleemiks. Tol ajal polnud ei mikrofilmimist ega kserografeerimist.

Ülalöeldu alusel võiks nimetatud aastad lugeda igati kaasaegse elektrookeemilise uurimissuuna kujunemisperioodiks Tartus. Tänu tihedale koostööle ülikooli õppetöökoja tolleaegse peaelektrooniku Vello Reebeniga valmisid originaalsed elektroonilised seadmed välise polariseeriva voolu momentaalseks katkestamiseks (katkestusprotsessi kestvus alla 10^{-6} s), igati maailmastandardile vastav potentsiostaat, poollogaritmiliste polarisatsioonikõverate registreerimisese, elektrootodi potentsiaali ajalise languse automaatseks registreerimiseks (alates 10^{-5} s peale välise voolu katkestamist) nn. sundkatkestusseade jm. Tartus loodud seadmete kirjeldusi paluti Moskvast, Kiievest ja raja tagant. 60-ndate aastate alguseks oli loodud ülikoolis igati ajastu tasemele vastav aparatuurne baas ja mahukas elektrookeemilise informatsiooni pank. Tehtu ametlikuks tunnustuseks oli Elektrookeemia Probleemilaboratooriumi loomine 1.oktoobril 1961.a., millise põhiprobleemiks oli vesinik-hapnik-kütuseelemendi uurimine-arendamine. Kateedris ja laboratooriumis hakkasid ridamisi valmima kursuse- ja diplomitööd elektrookeemia alalt. Käesolevate ridade autorist sai novembris 1960.a. kateedri esimene elektrookeemia aspirant, kelle teaduslikuks juhendajaks oli prof. V.Past. Dissertatsioonitöö teemaks oli mõningate kõrge ülepingsega metallide (Pb, Cd, Bi) pinnaoleku uurimine vesiniku katoodse eraldumise protsessis, töö kaitsti Tartus esimese elektrookeemia-alase tööna 9.oktoobril 1964.a. Töö üks põhi-väärtusi oli tol ajal elektrookeemikute vaateväljast kõrvale jäänud väheuuritud metalli - vismuti - elektrookeemiliste omaduste esimene tõsisem uurimine. Töös hinnati (ehkki eba-korrektsete andmete alusel) Bi null-laengu potentsiaal piirkonnas $-0,3 \pm -0,4$ V (normaalvesinikelektroodi suhtes) ja püs-

titati vajadus selle täpseks mõõtmiseks vahelduvvoolu silla meetodil. Ülesanne realiseeriti koostöös dots. R.Pulleritsu ja prof.V.Pastiga sulatatud pinnaga tilgakujujulisel Bi-elektroodil 1965.a., vastavad tulemused publitseeriti 1966. aastal /10/. Saadud null-laengu potentsiaal $E_{q=0} = -0,385$ V on üldtunnustatud Bi-elektroodi fundamentaalne konstant ning nimetatud töö oli esmakordne täpne vahelduvvooluline uurimus tahkel metallil, see pani aluse suurele kaksikkihi ja adsorptsiooninähtuste fundamentaalsete seaduspärasuste selgitamisele, kus sai võimalikuks metalli pinna kristallograafiliste parameetrite mõju kvantitatiivne selgitamine faaside piirpinna elektrokeemilistele omadustele. Olulisimaks aganende 60-70-ndatel aastatel tehtud uurimustes kaksikkihi, ioonide ning molekulide adsorptsiooni alal oli võib-olla see, et Tartus saadud tulemuste alusel veenduti teadusmaailmas lõplikult, et ideaalse polariseeritavuse potentsiaalide vahemikus on tahke pinnaga elektroodil rakendatavad D.Grahame'i põhilised mudelkujutlused, adsorptsiooniliste karakteristikute mõõtmise ja arvutamise põhimeetodid ja metalli loomuse selge avaldumine nendes parameetrites, tiheda kihi mahtuvuse, metalli lüofiilsuse, metallifaasi Debye ala iseloomustajate jm. suuruste kaudu. Just alates seitsmekümnendate aastate algusest kujunes Tartu Elektrokeemia Probleemilaboratooriumile iseloomulik probleemistik ja selle lahendamismetoodika /11/. Kõik need formuleerusid reas kaitsitud kandidaaditöodes ning omandasid teatavad piirjooned professor V.Pasti ja mõned aastad hiljem allakirjutanu doktoritöodes /12,13/. Alates 1968. aastast hakati Tartus regulaarselt korraldama tahkete elektroodide elektrokeemiliste omaduste alal üleliidulisi sümposioone, milledest VIII toimub käesoleval, 1988. aastal. Hindamatu väärtusega ülikooli elektrokeemia tänase taseme ja probleemistiku kujunemisel olid tihedad kontaktid akadeemik A.N.Frumkiniga, professorite B.B.Damaskini, V.E.Kazarinovi, L.I.Kristaliku ja teiste juhtivate elektrokeemikutega, samuti kontaktid juhtivate teadlastega välismaal (R.Parsons, G.J.Hills, G.Sundholm, J.W.Schultze jt.), arvukad esinemised rahvusvahelistel konverentsidel. Ajavahemikus 1978-82 tunnistas NSVL TA oma iga-

aastastes koondbülletäänides viiel korral TRÜ elektrokeemikute kaksikkihi- ja adsorptsiooniuurimused vismutil äramärkimist väärivaiks teadussaavutusteks elektrokeemias meie maal.

Retrospektiivselt murranguliseks kujunes laboratooriumis (sünkroonselt ka MRÜ elektrokeemia kateedris) tolleaegse üliõpilase (praeguse laboratooriumijuhataja) M.Salve diplomitöös püridiini adsorptsiooni uurimisel katoodse adsorptsiooni-desorptsioonimaksimumi lõhenemise avastamine 1969-70. aastal (juhendajateks autor ja praegune keemiakand. A.Alumaa) /14,15/. See oli omamoodi sensatsioon tolleaegses elektrokeemias, analoogiline resultaat saadi enam-vähem samal ajal ka akadeemik A.N.Frumkini aspirandi, praeguse professori V.V.Batrakovi poolt tetraalküülioonide adsorptsiooni uurimisel polükristalse pinnaga Zn-elektroodil. Meie tulemused vismutil on dateeritud 1970. aastaga /14/, Zn-l aastaga 1972 /16/ tetraioonide uurimisel ning 1974.a. mõnede orgaaniliste ühendite korral. Nimetatud nähtusest Bi tilkelektroodil kanti ette mitmel üleliidulisel konverentsil ning 1970.a. kevadel toimus sel teemal vestlus ka akad. Frumkiniga, kahjuks aga jäi nimetatud efekt tol korral seostamata vismutelektroodi kristallograafilise struktuuriga. Oletasime ekslikult, et on äärmiselt väike tõenäosus sadade tilkade kristallograafilise pindstruktuuri kordumiseks, maksimum lõhenes aga erinevatel tilkadel alati ühtmoodi. V.V.Batrakov töötas mehaaniliselt ettevalmistatud Zn-plaadikesega, kus kristallograafiline struktuur oli statistiliselt keskmistatud, tõelist adsorptsiooni-desorptsioonimaksimumide lõhenemist ta ei leidnudki, vastavate maksimumide teravikud olid vaid moonutatud. Õige peatselt palus akad. Frumkin Tartus saadud konkreetseid eksperimentaalseid graafikuid orgaaniliste ühendite adsorptsiooni-desorptsiooni maksimumide äärmiselt reljeefse lõhenemise (püridiin, ketoonid, estrid jt. ühendid) kohta. Ta kasutas neid mitmes oma artiklis ja esinemistes suurfoorumitel /17-18/. Täna on vismut kujunenud klassikaliseks metalliks kristallograafiliste efektide kvantitatiivseks uurimiseks elektrokeemias juba ülemaailmses mõttes, talle on huvitavaks ja täiendavaks konkurendiks

vaid hõbe-elektrood Prantsuse, samuti Bulgaaria elektrokeemikute töödes /19,20/. Asi on selles, et tänu tihedale koostööle-konkurentstile akad. Frankini koolkonna laboratooriumidega Moskvast õnnestus meil Tartus koos praeguse dots.M.Pärnojaga luua ja enam-vähem kontrollida polükristalsel pinnal elektrilise kaksikkihi nm. sõltumatute difuusete kihtide teooria /21/, mida on täiustanud ja arendanud paljud maailma juhtivad elektrokeemikud /22,23/. Praegu on kujunemas tihedad koostöösidemed vastavate välismaiste keskustega (Sofia, Berliin jt.), on selgunud vajadus laiendada metallide elektrokeemiliste omaduste nomenklatuuri, et luua universaalne tahke polükristalse pinna, aga ka ilmselt ioonse juhtivusega bioloogiliste piirpindade elektrilise ehituse teooria. Julgeksin märkida, et selles üsna lubavas valdkonnas on juba nimetamisväärsed saavutusi Elektrokeemia laboratooriumi töötajatel M.Väärtnõul, T.Silgul, E.Lustil, K.Lustil, K. Annil, A.Alumaal, U.Pastil jt. Töö on metodoloogiliselt ülimalt komplitseeritud, oskusinõudev ja spetsiifiline, kuid teostatav. Tartus on käinud stažeerimas elektrokeemikud Moskvast, Pbilisist, Alma-Atast, Leningradist ja mujalt.

Oluliselt avardusid faaside piirpinna molekulaarsete omaduste uurimisvõimalused 1985-87. aastatel sünkroonse impedantsi- ja ellipsomeetrilise meetodite kasutamisele võtuga, mille põhilülks on firma "Gaertner" ellipsomeeter L119 koos kogu kompleksse juhtiva arvutiga HP-85. Tänu spetsiaalse meetoodika loomisele on esmakordselt IRÜ Elektrokeemia laboratooriumis õnnestunud peamiselt kampri ja tsükloheksanooli adsorptsiooni uurimisel määrata kvantitatiivselt orgaaniliste ühendite adsorptsioonilised põhiparameetrid optilistest mõõtmisandmetest /24,25/.

Summeerides käesolevaks ajaks Elektrokeemia laboratooriumis saavutatud põhitulemused elektrilise kaksikkihi ehituse ja osakeste adsorptsiooni põhiseaduspärasuste uurimisel ning elektroodi pinna kristallograafia mõju selgitamisel faaside piirpinna omadustele tuleks eelkõige nimetada järgmisi põhitulemusi.

1. On kogutud ulatuslik eksperimentaalne materjal vismuti monokristalli praktiliselt kõikidel kristallograafilis-

tel tahkudel, aga samuti mitmesugustel modelstruktuuriga polükristalsetel elektroodidel, laia omadustediapasooniga süsteemides. Saadud tulemuste üldistamisel on avastatud kriteeriumid polükristalse pinna kaasaegsete teooriate rakendamiseks sõltuvalt tingimustest /26/.

2. Peamiselt laboratooriumis saadud katsematerjali üldistamisel anorgaaniliste ioonide spetsiifilise adsorptsiooni kohta on loodud üldteooria faaside piirpinna molekulaarse ehituse ning seda kontrollivate elektriliste parameetrite valikuks mistahes elektrolüütilise koostisega süsteemide jaoks (koos MRÜ prof. B.Damaskiniga) /27/.

3. On loodud meetodika ja töötatud välja teoreetilised alused elektrilise kaksikkihi parameetrite kvantitatiivseks määramiseks originaalsel ellipsomeetris-impedantsmeetodil /24,25/.

4. Koostöös MRÜ anorgaanilise keemia kateedri töötajatega on kahekümne aasta vältel alates 1968. aastast korraldatud 7 üleliidulist sümposiooni, millest on võtnud osa üle 1000 nõukogude elektrokeemiku, sümposiooni kogumikes on avaldatud üle 1000 lühiaartikli sümposiooni tekkannete materjalide põhjal.

5. Espoolkäsitletud probleemide vallas on kaitstud või valminud 12 kandidaadidissertatsiooni, trükkis on avaldatud ligi 500 teadusartiklit, on esinetud mitmekümnel üleliidulisel, rahvusvahelisel või vabariiklikul konverentsil. Laboratooriumi aparatuursel baasil ja laboratooriumi töötajate juhendamisel on valminud arvukalt keemiaosakonna üliõpilaste kursuse- ja diplomitöid, on teostatud mitmeid muid õppetöö liike.

Lõpetuseks märgime, et käesolevas kirjutises on mõnevõrra vähem peatatud Tartu elektrokeemikute kahel laialdase tunnustuse võitnud uurimissuunal. Esimesena nimetaksime kateedrijuhataja prof. V.Pasti kolm aastakümnet tagasi alustatud vesiniku katoode eraldumise seaduspärasuste süstemaatilist uurimist rauarühma metallidel, mis viimasel paaril aastakümnel on silmapaistvalt edasi arenenud suures osas dots.J.Tamme juhendatava uurimisgrupi töodes /28,29/. Selles valdkonnas on loodud teatud mõttes originaalne kontseptsioon vesiniku

katoode eraldumise protsessi mehhanismi kohta niklil, on kaitstud mitmed kandidaadidissertatsioonid (L.Tamm, T.Silk, P.Vares jt.) /30-32/, avaldatud arvukalt originaaluurimusi ja esinetud paljude konverentsiettekannetega. Kindlasti vajab rõhutamist vesiniku katoode eraldumisprotsessi kineetika uurimine nikli monokristalli tahkudel (asp. J.Aroid). Selles eksperimentaalses mõttes erakordselt raske tööloigus on dotsent J.Tamme uurimistulemused pioneersed rohkem kui üleliidulises plaanis. Valmimas on dots. J.Tamme doktoridissertatsioon. Saavutatud tulemustest tuleks eelkõige ära märkida seda, et on välja selgitatud metalli keemilise koostise (puhtuse) ja pinna oleku mõju vesiniku katoode eraldumist iseloomustavatele kineetilistele ja energetilistele parameetritele, on välja töötatud teatud mõttes originaalne meetodika kindlate karakteristikutega pindade saamiseks /29/.

Vesiniku katoode eraldumise uurimine on tihedalt seotud ka mitmete rakenduslike suundadega. Näiteks väga perspektiivse energetikaharu - vesiniku energetikaga, kus energiat salvestamiseks ja ülekandmiseks kasutatakse vesinikku, aga samuti metallide korrosioonitõrjega.

Teiseks, peamiselt lepingulisel koostöövormil põhinevaks uurimissuunaks anorgaanilise keemia kateedris on prof. V.Pasti, dots. T.Tenno ja H.Keisi juhendatavad uurimused kõrgtundlike automaatsete elektrokeemiliste andurite loomisel paljude ökoloogiliselt oluliste (O_2 , SO_2 , NO_2 , CO , CO_2) ning tööstuslike probleemide lahendamiseks (pH, soolsus jne.) /33-35/. Üsnagi arvuka (kuni 30 inimest) uurimisgrupi aastatepikkuse töö tulemusena on loodud meie maa sisuliselt parim O_2 -andur, soolamõõtur jm. seadmed /36,37/. Märkime, et sellesse töödetsükklisse on lülitunud ka mitmed Elektrokeemia laboratooriumi uurijad (CO_2 , NH_3 jm. määramine).

Kirjandus

1. Tamm J. G.F.Parroti 200-ndale sünniaastapäevale pühendatud teadusliku konverentsi materjale. Tartu, 1967, lk.93.
2. Tartu ülikooli ajalugu II. Tallinn Eesti Raamat, 1982, lk. 222, 358.
3. Ostwald W. Elektrochemie. Ihre Geschichte u. Lehre, Leipzig, 1896.

4. Dunsh L. Geschichte der Elektrochemie, Leipzig, 1985.
5. Страдынь Я. G.F. Parroti 200-ndale sünniaastapäevale pühendatud teadusliku konverentsi materjale. Tartu, 1976, lk. 36.
6. Parrot G.F. Voigt's Magazin f.d. neuesten Zustand der Naturkunde, 1802, B.4, S.75.
7. Parrot G.F. Gilbert's Annalen d. Physik, 1803, B.12, S.49.
8. Ostwald W. Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Leipzig, 1885, B. I, II.
9. Палым У.В., Николаева С.А. М.Физ.химия, 1959, т.33, с.91.
10. Палым У.В., Паст В.Э., Пуллеритс Р.Я. Электрохимия, 1966, т.2, с.604.
11. Палым У. Учен.зап.Тартуского гос.ун-та, 1986, вып.757, с.3.
12. Палым У.В. Докторская дисс. "Строение двойного электрического слоя, явления адсорбции и перенапряжения водорода на висмутовом электроде", Тарту, 1974, 414 с.
13. Паст В.Э. Докторская дисс. "Исследование строения двойного электрического слоя и катодного выделения водорода на некоторых твердых электродах", Тарту, 1970, 332 с.
14. Алумаа А.Р., Салве М.А., Палым У.В. Сб. Влияние органических веществ на катодное выделение и анодную ионизацию металлов. Днепропетровск, 1970, с.62.
15. Салве М., Алумаа А., Палым У. Учен.зап. Тартуского гос.ун-та, 1971, вып.289, с.54.
16. Frumkin A.N., Batrakov V.V., Sidnin A.J. J.Electroanalyt. Chem., 1972, v.39, p.225.
17. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М. Наука, 1979.
18. Frumkin A., Bagotskaya I., Grigoryev N. Denku Kagaku, 1975, v.43, p.2.
19. Витанов Т., Попов А. Электрохимия, 1974, т.10, с.1373.
20. Valette G., Hamelin A. J.Electroanalyt.Chem., 1973, v.45, p.301.
21. Палым У.В., Пярноя М.П., Григорьев В.П. Электрохимия, 1977, т.13, с.1074.
22. Bagotskaya I.A., Damaskin B.B., Levi M.D. J.Electroanalyt. Chem., v.115, p.189.
23. Воротынцев М.А. Электрохимия, 1981, т.17, с.197, 576, 1018.
24. Палым У.В., Сильк Т.Х., Рауд Т.А. Электродинамика нечеткой границы. Квантовые эффекты в адсорбционных слоях

- и пленках. Тезисы докладов международной конференции. Телави, 1984, с.307.
25. Сильк Т., Рауд Т. Учен.зап.Тартуского гос.ун-та, 1986, вып. 757, с.155.
 26. Palm U. Acta Polytechnica Scandinavica, 1987, v.178, p.9.
 27. Damaskin B., Palm U., Salve M. J. Electroanal. Chem., 1986, v.209, p.233; 1987, v.218, p.65.
 28. Тамм Л.В., Тамм Ю.К., Паст В.Э. Электрохимия, 1973, т. 9, с.1382; 1974, т.10, с.83.
 29. Тамм Ю., Тамм Л., Варес П. Учен.зап.Тартуского гос.ун-та, 1986, вып. 757, с.34.
 30. Тамм Л.В. Кандидатская дисс. "Исследование кинетики катодного выделения водорода на никелевых электродах в кислых и щелочных растворах", Тарту, 1974, 182 с.
 31. Сильк Т.Х. Кандидатская дисс. "Исследование катодного выделения водорода в широком интервале плотностей тока на никеле в щелочных растворах", Тарту, 1975, 146 с.
 32. Варес П.М. Кандидатская дисс. "Катодное выделение водорода на железе в кислых и щелочных растворах", Тарту, 1984, 150 с.
 33. Марвет Р., Раудсепп Й., Тенно Т. Учен.зап.Тартуского гос.ун-та, 1969, вып. 235, с.94.
 34. Тенно Т. Учен.зап. Тартуского гос.ун-та, 1986, вып.757,с. 166.
 35. Тенно Т.Т. Электрохимические средства анализа и охрана окружающей среды. Тезисы докладов респ.конференции, Тарту, 1986, с.65.
 36. Тенно Т.Т., Паст В.Э. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах У1. Материалы всесоюзного симпозиума. Тарту, 1981, с.328.

TEADUSLIKUST UURIMISTÖÖST FÜÜSIKALISE ORGAANILISE KEEMIA,
KEEMILISE FÜÜSIKA, ORGAANILISE PEENSÜNTEESI
JA BIOORGAANILISE KEEMIA ALAL (1977-1987)

V.Palm, I.Koppel, M.Karelson, J.Järv

Uurimistööd pealkirjas mainitud valdkondades on TRÜ orgaanilise keemia kateedri (juhataja V.Palm), keemilise kineetika ja katalüüsi laboratooriumi (KKKL, juhendaja V.Palm, juhataja I.Koppel), orgaanilise sünteesi (OS) harulaboratooriumi (asut. 1978.a., juhendaja H.Timotheus, juhataja T.Rodima) ning bioorgaanilise keemia (BO) (juhendajad V.Palm ja J.Järv, juhataja U.Mäeorg, loodud KKKL-i samanimelise sektori baasil 1986.a.) teadustöö põhisisuks. Aastatel 1977-1987 on nimetatud allüksuste töötajate poolt avaldatud 10 monograafiat, 12 õppevahendit ja kaugelt üle 400 teadusliku artikli nii kodukui ka välismaises teaduskirjanduses. Kaitsti 1 doktoridissertatsioon (I.Koppel) ja 8 kandidaaditööd (Ü.Langel, A.Uri, U.Mäeorg, U.Mölder, R.Hiio, P.Palumaa, A.Rinken, R.Sillard). Juurutuslaste tööde vallas saadi 27 autoritunnistust.

Regulaarselt jätkus üleliidulise kõrgkoolide vahelise kogumiku "Orgaaniliste ühendite reaktsioonivõime" (vene ja inglise keeles) väljaandmine. Aastatel 1977-1987 ilmus nimetatud trükist 37 numbrit.

Nii orgaanilise keemia kateedril kui ka tema juurde kuuluvatel allüksustel (KKKL, OS, BO) on tihedad tööalased sidemed paljude NSVL juhtivate teadus- (NSVL TA Keemilise Füüsika Instituut, Elementorgaaniliste Ühendite Instituut, Karpovi nim. Füüsikalise Keemia Instituut, orgaanilise keemia instituudid Moskvast ja Novosibirskis, ENSV TA KI, KBFI jne.) ja õppeasutustega (MRÜ, LRÜ, Kaasani RÜ, Donetsk RÜ, Rostovi RÜ, D.I.Mendelejevi nim. Keemilise Tehnoloogia Instituut).

Jätkusid orgaanilise keemia kateedri ning KKKL ja BO töötajate tihedad koostöösidemed ka rea juhtivate välismaa kõrgkoolide teadlastega. Pikemaajalistel teaduskomandeeringutel on viibinud mitmed meie töötajad (J. Järv - Rootsis, I.Koppel - USA-s ja Kanadas, M.Karelson - Inglismaal, USA-s, Ü.Haldna - Kanadas jne.).

Esitame allpool väga kokkusurutud kujul orgaanilise keemia kateedri ja tema juurde kuuluvate laborite poolt läbiviidud ulatuslike uuringute mõned olulisemad tulemused füüsikalise orgaanilise keemia, keemilise füüsika, orgaanilise peensünteesi ning bioorgaanilise keemia alal.

1. Jätkus töö orgaaniliste/heterolüütiliste reaktsioonide kiirus- ja tasakaalukonstantide kriitiliste tabelite koostamise alal. (Töö juhendaja V.Palm, põhilised täitjad - T.Tenno, M.Tamme, M.Luuk, I.Talvik, T.Jüriado, A.Jalas, I.Alakivi jt.). 1979.a. ilmus viimane raamat viieköitelisest (10-s eri raamatus) fundamentaalsest umbes 150 000 konstanti sisaldavast väljaandest "Orgaaniliste heterolüütiliste reaktsioonide kiirus- ja tasakaalukonstantide tabelid". Käesolevaks ajaks on koostatud ka jooksvat informatsiooni arvestavad lisaköited, mis sisaldavad veel üle 80 000 konstandi. Trükivalgust on seni neist näinud 2 raamatut. On loodud ülalmainitud informatsiooni säilitamise, otsimise ja töötlemise automaatsüsteem arvuti "Nord 100" baasil, kasutades selleks meie kollektiivi poolt väljatöötatud programmvara.

2. Rea viimaste aastate jooksul on keemilise kineetika ja katalüüsi laboratooriumis tegeldud tugevate elektrolüütide lahuste eksperimentaalse ja teoreetilise uurimisega (M.Karelson, H.Kuura, T.Sepp). V.Palmi ja Ü.Haldna poolt juba kuuekümnendail aastail väljatöötatud diferentsiaalkonduktomeetria meetodi edasine rakendamine mittevesilahustes on võimaldanud leida uusi huvitavaid seaduspärasusi tugevate elektrolüütide mõju kirjeldamiseks orgaaniliste ühendite solvatatsioonile neis keskkondades. Märkimisväärset tähelepanu on äratanud M.Karelsoni poolt esitatud elektrolüütide lahuste struktuurne mudel, mis võimaldab kirjeldada elektrolüütide paljusid tasakaalseid ja dünaamilisi omadusi (aktiivsus- ja osmootsed koeffitsiendid, elektrijuhtivus, lahjendussoojused, difusioonikoeffitsiendid jne.) laiades kontsentratsiooni ja temperatuuri muutumise vahemikes erinevates lahustites minimaalse arvu empiiriliste parameetrite abil. Saadud teoreetiliste võrrandite baasil on loodud andmebaas ja prognoseerivate programme kompleks elektronarvutile "Nord-100" tugevate elektrolüütide lahuste omaduste arvutamiseks.

3. Intensiivselt on kateedri ja KKKL uuringutes juurdu-
nud kaasaegsete mitteempiiriliste ning poolempiiriliste kvant-
keemiliste meetodite kasutamine. TRÜ arvutuskeskuse arvuti
EC-1060 baasil on juurutatud (U.Mölder, I.Koppel) ab initio
programmisüsteem Gaussian-80 ning poolempiiriline HAM/3 mee-
tod, juba ligi 10 aastat tagasi juurutati samas (M.Karelson)
ka CNDO/2 meetod. Juurutamisel (M.Karelson) on rida mitteem-
piirilisi ja poolempiirilisi programme kateedri miniarvutil
"Nord 100". Ulatuslikult on meie töötajad (I.Koppel, M.Karel-
son) kasutanud suuremahuliste arvutuste teostamiseks USA (Ca-
lifornia Ülikool, Florida Ülikool) ja Canada (Briti Columbia
Ülikool) arvutusvõimsusi. Praeguseks ajaks on teostatud roh-
kem kui 300 molekuli, iooni, radikaali või solvatatsioon-
kompleksi struktuuri ja energietika mitteempiirilised arvu-
tused (I.Koppel, M.Karelson, U.Mölder).

Poolempiiriliste arvutustega hõlmatud objektide arv on
käsitleval momendil lähenemas 1000-le.

4. Jätkusid uuringud solvatatsiooniefektide mõju selgi-
tamiseks keemiliste ühendite reaktsioonivõimele ja struktuu-
rile.

a) Uudseks arengujooneks võib lugeda asjaolu, et lisaks
meie jaoks "traditsioonilisele" empiirilisele lähenemisele
solvatatsiooninähtuste kvantitatiivsele käsitlemisele korre-
latsioonivõrrandite abil (V.Palm, I.Koppel jt.) juurdus ka
keskkonnaefektide mõju arvestamine keemiliste ainete struk-
tuurile ja reageerimisvõimele, lähtudes fundamentaalsetest
kvantmehaanika ja statistilise füüsika ettekujutustest. Nii
on KKKL-s juurutatud (M.Karelson) kooskõlalise reaktsiooni-
välja meetod, mis võimaldab teoreetiliselt välja arvutada
keskkonna mittespetsiifiliste efektide mõju molekulide kee-
milistele omadustele nii mitteempiiriliste kui ka poolempi-
iriliste kvantkeemiliste teooriate raames. On loodud vastava-
te arvutiprogrammide mitmed modifikatsioonid ning teostatud
arvutusi keemiliste ühendite omaduste uurimiseks kondenseer-
itud keskkondades. Samas laboris on kasutusel (I.Koppel) ka
spetsiifilise solvatatsiooni mudelist lähtuv mitteempiirilis-
tel (Gaussian 80 või Gaussian 82 baasil) kvantkeemilistel ar-
vutustel baseeruv nn. supermolekuli lähendus, mida on kasu-

tatud rohkem kui 50 neutraalse molekuli või aniooni struktuur ja reaktsiooni võime solventsõltuvuse uurimiseks. Muuhulgas, vastandina laialt levinud arvamusele, tõestati, et dipolaarne aprotoonne solvent DMSO moodustab püsivaid komplekse anioonidega (OH^- , F^- jt.). Mõlemad teineteist täiendavad meetodid näitavad, et nii molekuli struktuur, geomeetria, laengu jaotus kui ka tema reaktsioonivõime sõltuvad väga olulisel määral keskkonnaefektidest. Eriti peab selline järeldus paika ionsete ühendite korral.

b) Originaalne, suurel andmebaasil põhinev empiiriline lähenus solvendi- ja soolaefektide mõjust reaktsiooniseeriaid iseloomustavatele suurustele (ρ ja $\log K_0$ tüüpi parameetrid) on välja töötatud V. Nummert ja V. Palmi poolt. V. Nummert grupi poolt on jätkatud ka eksperimentaalsete andmete täiendamist traditsiooniliste reaktsiooniseeriade, substitueeritud fenüül-p-tolueensulfonaatide (tosülaatide) ja fenüülbenseaatide leeliselise hüdrolyüsi kineetika kohta mitmesugustes soolalahustes (NaCl , NaClO_4 , $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$, Et_4NBr) ja binaarsetes orgaanilistes solventides. Saadud andmete põhjal on kindlaks tehtud spetsiifilist laadi (omane mittelaetud substituentidega substraatile) ja elektrostaatilisest iseloomuga (esineb laetud substituentide korral) soolaefektide aditiivsus. Nimetatud asjaolu aitab selgitada sageli esinevaid küllaltki komplitseeritud soolaefektide-kontsentratsioon sõltuvusi (kaasa arvatud ekstreemumid ja soolaefektide puudumine) laetud substituentidega substraatile korral.

c) Happelis-aluselistest tasakaaludest on eksperimentaalses plaanis uuritud (I. Koppel, J. Koppel, A. Kõrgesaar, V. Pihl) asendatud äädikhapete, alkoholide, 2,3- või 4-asendatud adamantaan-1-karboksüülhapete, 2,3- või 4-asendatud-bitsüklo [2.2.2] oktaan-1-karboksüülhapete, 4-asendatud-bitsüklo [2.2.2] okteen-1-karboksüülhapete kubaankarboksüülhapete ja asendatud alifaatsete ammoonium-ionide pK_a -de sõltuvust solvendist. Põhiliselt on mõõtmised teostatud DMSO keskkonnas, kusjuures selgub, et üleminek H_2O -st sellesse solventi muudab (tõstab) reaktsiooniseeria tundlikkust substituentide efekti suhtes vaid asendatud äädikhapete ja alkoholide korral.

d) Mõõtes Dimrothi N-fenoolpüridiiniumbetaini solvato-

kroomse spektrimaksimumi asukohta (Dimrothi-Reichardt'i E_T parameetreid) sõltuvust segasolvendi komponentide keemilisest ja suhtelisest koostisest ning elektrolüütide kontsentratsioonist on määratud 300 segasolvendi brutto-polaarsuse indeksi (J.Koppel, I.Koppel). Osutub, et teatud solventides (DMSO-alkoholid jt.) annab E_T -parameetri sõltuvus komponentide moolosast iseäralikku ekstreemumpunkti (sünergism solvendiefektides).

5. a) Koostöö TRÜ (I.Koppel, A.Tammik), California ülikooli (R.T.McIver, R.W.Taft) ja ENSV TA KBFI (R.Pikver, E.Suurmaa, A.Sügis, E.Lippmaa) vahel viis 1980.a. esimese kodumaise Fourier' ioontsüklotronresonants-spektromeetri (ICR) loomisele.

b) Oma ICR eksperimentitulemuste (ca 200 neutraalse ja anioonse aluse gaasifaasilised (nn. tõelised) aluselised) ja kirjandusandmete üldistamise resultaadinä on püstitatud (I. Koppel) üldine gaasifaasilise aluselise skaala, mis hõlmab rohkem kui 700 neutraalset ja anioonset alust. Esmakordselt on kvantitatiivsel tasemel näidatud, et kõrvuti nn. induktioon- ja resonantsefektide ja reaktsioonitsentri ümbruses olevate H-aatomite arvuga tuleb gaasifaasilise aluselise kirjeldamisel võtta arvesse ka substitueendi polariseeritavust. On teostatud ka vastava korrelatsioonivõrrandi kehtivuse kontroll (I.Koppel, U.Mölder, R.Pikver) nii vedelas faasis mõõdetud pK_a -de puhul kui ka paljudesse klassidesse kuuluvate orgaaniliste aineteioonipotentsiaalide struktuurist sõltuvuse analüüsil (vt. allpool).

Samas on kogetud (I.Koppel, U.Mölder, V.Palm), et ka kaasaegsete kvantkeemia meetodite abil (Gaussian 80/82) on võimalik rahuldavalt peegeldada ainete gaasifaasilise aluselise aluse struktuurist sõltuvust.

c) ENSV TA KBFI (E.Lippmaa jt.) ja TRÜ (I.Koppel, A.Tammik) koostöö tulemusena teostati ICR spektromeetria meetodil ülitäpne (10^{-9} aatommassi ühikut) ^3H ja ^3He masside erinevuse mõõtmine, mis on oluliseks panuseks elektronantineutrino seisumassi probleemi lahendamisel.

6. Mõõdeti ca 80 aine fotoelektronspektrid (R.Pikver, U.Mölder, I.Koppel) ja töötati välja originaalne kompleksne

metoodika nende analüüsiks. Viimane baseerub nii mitteempiirilistel (Gaussian 80) ja poolempiirilistel (CNDO/2, HAM/3) kvantkeemilistel arvutustel kui ka empiirilistel seaduspärasustel (võrdlusmeetodid, korrelatsioonianalüüs). Anti kvantitatiivsed mudelid paljude aineklasside molekulide ionistasioonipotentsiaalide struktuurist sõltuvuse kirjeldamiseks. Seejuures on üllatav, et valents- ja sisekihtide elektronide ionistasioonipotentsiaalid on samavõrra tundlikud substituendiefektidele.

7. Lisaks orgaaniliste ühendite heterolüütiliste reaktsioonide kineetika ja tasakaalu kvantitatiivsete seaduspärasuste uurimisele on juba kümnekond aastat edukalt otsitud (R.Hiib, V.Palm) gaasifaasiliste homolüütiliste reaktsioonide kineetika parameetrite ja reagentide struktuuri ning temperatuuri vahelisi seoseid. See töö toetub varem väljatöötatud (B.Istomin, V.Palm) orgaaniliste ühendite tekkeentalpiaate üldisele arvutusskeemile, mida on samuti täpsustatud ja täiendatud. On kogutud kirjanduses ilmunud monomolekulaarse gaasifaasilise homolüüsi kineetika eksperimentaalsed andmed ning töödeldud statistiliselt lineaarsete ja mittelineaarsete vähimruutude meetodi abil mitmete erinevate mudelite raames. Töötati välja metoodika ning arvutati vabade radikaalide tekkeentalpiad ja entroopiad aktiveeritud oleku jaoks ning parametriseeriti võrrandid, mis iseloomustavad substituentide mõju asendatud metüülide ja teiste radikaalide tekkeentalpiaatele ja entroopiatele. Tulemusena saadi kombineeritud algoritm ja koostati arvutiprogramm orgaaniliste ühendite tekkeentalpiaate ja gaasifaasilise homolüüsi kiiruskonstantide arvutamiseks sõltuvalt struktuurist ja temperatuurist, võimaldades prognoosida hiigelhulga seni uurimata ühendite mainitud suurusi.

8. TRÜ orgaanilise sünteesi (haru)laboratoorium loodi orgaanilise keemia kateedri lepinguliste töötajate baasil 1978. aastal. Labori finantseerijaks on Kohaliku Tööstuse Ministeerium ja tööülesandeks feromoonmaterjalide väljatöötamine ja juurutamine TKTK-s "Flora". Kuni 1986.a. osalesid nimetatud uurimisprogrammides ka mõned KKKL töötajad.

Praeguseks on välja töötatud (T.Rodima, U.Mäeorg, E.Mõttus, E.Loodmaa, P.Vaher jt.) paljude feromoonide sünteesimee-

todid, loodud feromooni dispenserid (need on katsetatud mitmes punktis üle Nõukogude Liidu) ja entomoloogiline liim "Pestifix". "Floras" on juurutatud õunamähkuri, viinamarja kobaramähkuri ja kuuse kooreüraski feromoonpreparaadid. Katsepartiid on väljastatud kapsa- ja puuvillaõõlase ning hernemähkuri tõrjeks. Labori uurimisprogrammis on umbes 40 kahjurputuka feromooni kompleksne uurimine, neist kümnekond on ka Eestis põllu- ja aiakultuure kahjustavat liiki.

Feromoonpreparaatide kasutamine meie põllumajanduses aitab kokku hoida keemilisi putukatõrjevahendeid, aitab kasutada neid sihipärasemalt ning seega parandada ka meid ümbritseva keskkonna seisundit.

Labori töödest pakuvad laiemat huvi kindlasti ka uuritud Zn-Cu paari poolt katalüüsitava kolmiksidemega ühendite stereoselektiivse hüdreerimise mehhanismi ning üldiste seaduspärasuste uurimisel (U.Mäeorg).

10. Nagu juba ülal öeldud, moodustati 1986.a. novembris KKKL vastava sektori baasil bioorgaanilise keemia labor. Seetõttu on loomulik, et enamuse selle labori töötajate uurimistulemusi vaadeldaval aastakümnel on saadud veel KKKLi koosseisus.

Bioorgaanilise keemia alal on jätkunud ensümkatalüüsi kineetika ja mehhanismi seaduspärasuste uurimine, kasutades selleks korrelatsioonianalüüsi meetodeid (J.Järv, Ü.Langel, P.Palumaa, A.Sepp). Kasutusele on võetud valkude keemilise modifitseerimise meetodid. Koostöös NSVL TA Molekulaargeneetika Instituudiga (P.Palumaa, B.Sevtšenko, A.Mjasojedov) sünteesiti triitiummärgelt sisaldav kõrge eriradioaktiivsusega afiinsusmärged, mille toime on suunatud koliinesteraaside anioonsetele tsentritele ning uuriti selle reagenti ja koliinesteraaside vahelise reaktsiooni seaduspärasusi (P.Palumaa, U.Soomets, J.Järv).

Seitsmekümendate aastate lõpul alustati uurimistööd neuroretseptorite toimemehhanismi ja spetsiifilisuse uurimist, seda senini eelkõige muskariinse retseptori näitel (J.Järv, Ü.Langel, A.Rinken, A.Kõiv). Selles valdkonnas on kujunenud tihe teaduslik koostöö TRÜ ensümolooogia laboratooriumiga ning TRÜ Arstiteaduskonna bioloogilise keemia kateed-

riga, kus käesoleval ajal töötab rida keemiaosakonna lõpetanud bioorgaanikuid (Ü.Langel, R.Sillard, M.Eller, P.Kivimäe). Tihedad teadussidemed on kestnud alates 1978. a. Stocholmi Ülikooli biokeemia kateedri vastava uurimisrühmaga (T.Bartfai).

Uue suunana on alustatud bioorgaanilise keemia laboris ensüümelektroodide uurimist (T.Lihu), mis toimub koostöös anorgaanilise keemia kateedri vastava uurimisrühmaga (T.Tenno). Käesoleval ajal jätkub bioorgaanilise keemia laboris ka feromoonide ja mitmete teiste füsioloogiliselt aktiivsete ühendite sünteesi alane töö (U.Mäeorg, E.Loodmaa, U.Soomets, S.Kolonistova). Nimetatud tööde tulemusena on loodud uued sünteesimeetodid mitmete puidu ja viljapuu kahjurite feromoonide saamiseks. Edukalt on jätkunud selektiivsete vedelkristalsete vedelfaaside kasutamise uurimine bioloogiliselt aktiivsete ainete gaaskromatograafilisel analüüsil (M.Karro, E.Loodmaa, U.Mäeorg). Koostöö suhetes ollakse Leedu NSV TA Zooloogia ja Parasitoloogia Instituudiga ning Üleliidulise Metsa- ja loomakasvatuse Instituudiga.

11. Aastatel 1977-1979 jätkusid (A.Tuulmets) tööd atsetüleenühendite ja magneesiumorgaaniliste ühendite reaktsioonide kineetika, tertsiaarsete amiinide katalüütilise toime ning solvendi mõju all.

Alates 1980.a. on koostöös tööstusasutustega uuritud etüülmagneesiumkloriidi ja räni-alkoksiidide vaheliste reaktsioonide kineetikat mitmesugustes solventsüsteemides. Peamiseks töösuunaks (A.Tuulmets, M.Hõrak) kujunes aga Grignardi reaktsiooni tekkereaktsiooni kineetiline uurimine orgaaniliste aluste ning inertsete lahustite segudes, mille tulemused pakuvad tööstusele suurt huvi, kuna suuremõdulises magneesiumorgaanilises sünteesis tuleb kergestisüttivad plahvatusohtlikud lahustid (eeter, tetrahüdrofuraan) asendada raskemini lenduvatega. Reaktorite projekteerimiseks vajatakse detailseid andmeid protsessi kineetika kohta.

Nimetatud uurimisobjekt osutus tulusaks ka laiemas plaanis. Avastati Grignardi reaktsiooni senitundmatu kulgemine. Osutus, et kui katalüsaatori ning reagendi erinevused (alküüli ja halogeeni poolest) on suured, hakkab protsessi kiirus ajas võnkuma. See on esmakordne näide heterogeensest ost-

silleeruvast reaktsioonist, kus tahke faas on reagentiks ning katalüsaator asub lahuses. Avastati ka uusi detaile Grignardi reaktsiooni mehhanismis. Lisaks on uuritud Grignardi reaktsiooni kineetikat ultraheli väljas. See on seni ainuke sellelaadne uurimus ning üks vähestest kineetilistest töödest kiiresti areneva sonokeemia valdkonnas.

Uuriti (A.Uri, A.Tuulmets) estrite alkoholüüsi, aminolüüsi ja titaanalkoholaatidega ümberestendamise kineetikat. Viimati mainitu osutus õige sobivaks mudelreaktsiooniks karbonüülse süsiniku juures toimuva nukleofiilse asenduse struktuuri- ning keskkonnaefektide uurimisel, eriti mittevesikeskkondades.

Jätkusid edukad uuringud orgaanilise analüüsi (T.Ilomets), agarossete kromatograafiliste kandjate modifitseerimise (T.Püssa) ning preparatiivsete bioorgaaniliste kompleksimoodustajate sünteesi (H.Timotheus) ning 2,3- või 4-asendatud bi-tsüklo [2.2.2] oktaan-1-karboksüülhapete (A.Kõrgesaar) sünteesi valdkonnas.

KEEMIKUTE KOOLITAMISEST TARTU ÜLIKOOLIS

V. Past

Tartu ülikoolil on olnud vaieldamatuid saavutusi mitmete teadusharude, sealhulgas ka keemia arengus. Keemiaosakonna ajaloo uurimine näitab, et tõusuperioodidega teaduslikus uurimistöös on alati kaasas käinud edusammud õppetegevuses ja kaadrite ettevalmistamises. Osakonna ajaloo ülevaadetes on õppetöö ja kaadrite ettevalmistamise küsimused seni leidnud vähemat käsitlemist.

Keemia õpetamine iseseisva õppeainena sai Tartus alguse 1803.a. märtsis, millal Jena ülikoolis hariduse saanud ja Saksamaal Lavoisier' eesrindlike vaadete propageerijana hinnatud Aleksander Scherer luges esimesed keemialoengud Tartu ülikoolis. Keemia õpetamise taset ülikoolis möödunud sajandi esimesel poolel võib pidada kõrgeks, sest õppetöö juhtimine oli progressiivse mõtteviisiga, suurte teaduslike huvidega ja pedagoogiliste võimetega professorite käes.

Algul loeti üliõpilastele anorgaanilist ja orgaanilist keemiat koos üldkeemia kursusena. 1805.a. eraldus orgaaniline keemia esialgu "zookeemia" nime all. Analüütilise keemia iseseisev kursus tuli õppekavadesse 1842.a., kuid selle keemiaharu elemente õpetati juba varem. Laboratoorsed tööd keemias kuulutas esmakordselt välja professor Johann Giese 1819-1821. aastal, kuid suuremahuline ja regulaarne laboratoorne keemia praktikum sai alguse 1849. aastast.

Kuigi 1803.a. põhikirja järgi kandis filosoofiateaduskonna loodusteaduste klassi koosseisu kuuluv õppetool teoreetilise ja rakenduskeemia praktikumi nime, näitavad õppekavad ka farmaatsia kuulumist selle õppetooli juurde. 1820.a. ülikooli põhikiri fikseeris keemia ja farmaatsia ühise õppetooli. Selline olukord kestis 1842. aastani, millal loodi iseseisev farmaatsiakateeder ja keemiaprofessor Carl Goebel sai peatähelepanu pühendada keemia probleemidele.

Tartu ülikooli keemiaosakonna sünnipäevaks loeme 25. märtsi 1850. a., millal filosoofiateaduskonnast eraldunud füüsika-matemaatikateaduskonnas hakkab tööle keemiakateeder

ja ülikool saab õiguse koolitada diplomeeritud keemikuid. Järgneb 86 aastat keemiaosakonna arenguteed, mida tähistavad paljud õnnestumised. Olulisemaks tulemuseks tuleb pidada oma aja kohta väga arvuka kõrge kvalifikatsiooniga keemikute pe-re ettevalmistamist osakonnas. 19. sajandi teisel poolel, vä-
hen kui 50 aasta jooksul, lõpetas ülikooli üle 300 keemiku, kelle hulgast võrsus rida väljapaistvaid keemiaprofessoreid ja maailmakuulsaid teadlasi. Märkimisväärsed edu spetsialis-tide ettevalmistamisel ja uurimistöös saavutas keemiaosakond eeskätt tänu suhteliselt headele laboratooriumidele, õppetöö kõrgele teaduslikule tasemele, suhtlemisvõimalustele paljude Venemaa ja Lääne-Euroopa ülikoolidega.

Kogu keemia õpetamine ülikoolis oli ka osakonna loomise järel ühe professori kanda. Nii luges Carl Schmidt, kes töö-tas keemiaprofessorina Tartus tervelt 40 aastat (1852-1892), põhikursusi anorgaanilises ja orgaanilises keemias, samuti analüütilises keemias. Lisaks nimetatutele õpetas C.Schmidt veel tehnilist keemiat, füsioloogilist keemiat, keemia aja-lugu, stõhiomeetriat jt. kursusi. Alates 1870. aastatest lü-lituvad loengute lugemisse ja praktiliste tööde juhendamisse nooremad õppejõud - C.Schmidti õpilased Johann Lemberg, Wil-helm Ostwald ja Gustav Tammann. Suur oli ka järgmise keemia-professori G.Tammanni loengukoormus, kes lisaks C. Schmidti põhikursustele hakkas 1891.a. lugema süstemaatilist füüsika-lise keemia kursust. Alles alates 1907. aastast sai keemia-osakond teise professori koha, mis võimaldas õppetööd dife-rentseerida.

Kui möödunud sajandi kolmanda veerandi lõpuni oli osa-konna õppetöös ja uurimistöös valitsevaks keemilis-analüüti-line suund keemia ja teiste piirdistsipliinide küllalt suure erikaalu juures, siis W.Ostwaldi ja G.Tammanni teadusliku te-gevuse algul hakkas raskuspunkt nihkuma füüsikalise-keemilise suuna viljelemisele. Arvatakse, et noored Tartu keemikud hak-kasid huvituma füüsikalise keemia probleemidest eeskätt füü-sikaprofessori Artur Oettingeni mõjul, kes väljapaistva pe-dagoogina igati toetas füüsikalise keemia tekkimist ja aren-gut Tartus. Laialt tuntuks sai järeldus, mille tegi G. Tam-mann, analüüsides keemia õpetamist Tartu ülikoolis. Ta kir-

jutas, et erinevalt paljudest teistest Venemaa ja välismaa ülikoolidest sisaldavad Tartu ülikooli õppeprogrammid suures mahus füüsikat ja matemaatikat ning seepärast on siin antav haridus peamiselt füüsikalis-keemiline.

20. sajandi esimesel poolel ei suutnud osakond kahjuks hoida eelnenud perioodil saavutatud kõrget taset. Majanduslike raskustele ja piirangutele suhtlemises eesrindlike teaduskeskustega lisandus kodanliku Eesti kitsastes tingimustes veel perspektiivi puudumine niigi väikesearvulise osakonna lõpetanud keemikute kaadri rakendamisel. Tulemuseks oli ülikooli keemiaosakonna sulgumine 1936. aastal. Sellele vaatamata, et keemiaosakonna saatus kodanliku Eesti ülikoolis kujunes kurvaks, tuleb kõrgelt hinnata omaaegsete keemiaprofessorite tööindu keemikute koolitamisel ja uurimissuundade loomisel osakonnas, mis olulises osas panid aluse keemia arengule Nõukogude Eestis. Sellel ajal loodi professorite August Parise ja Paul Kogermani eestvõttel eestikeelne keemiterminoloogia ja põhiline õppekirjandus. Aastatel 1919-1936 andis keemiaosakond 170 keemikut ja keemiaõpetajat.

Keemiaosakonna taasavamine sai teoks 1. septembril 1947. aastal, millal võeti TRÜ-sse vastu esimesed keemiaüliõpilased. Nõukogude korra tingimustes on keemiaosakonna areng olnud võrreldamatult kiirem kui kunagi varem osakonna ajaloo vältel. Taasavamisel puudus osakonnal ajakohane materiaalne baas ja teaduslikult perspektiivne pedagoogide kaader. Kuid juba 1970. aastate keskel oli kunagi väikesest osakonnast saanud suur ja mitmekülgne keemikute kollektiiv, kellele olid jõukohased kvalifitseeritud kaadri ettevalmistamise, keemia-teaduse arendamise ja teaduse saavutuste praktilise kasutamise ulatuslikud ülesanded.

TRÜ keemiaosakonna struktuuri väljakujunemisest annab ülevaate alljärgnev loetelu.

1944.a. sügisel alustasid tööd 2 kateedrit - anorgaanilise keemia kateeder (juhataja dots. Natalie Rägo) ja orgaanilise keemia kateeder (juhataja dots. Hans Sossi).

1947.a. 1. septembril leidis aset keemiaosakonna taasavamine.

- 1948.a. I.septembril loodi analüütilise keemia kateeder (juhataja dots. Herbert Ottas).
- 1958.a. I.septembril loodi Keemilise kineetika ja katalüüsi laboratoorium (juhendaja prof. Viktor Palm).
- 1961.a. I.oktoobril loodi Elektrokeemia laboratoorium (juhendaja prof. Vello Past ja alates 1980.aastast prof. Uno Palm).
- 1978.a. 31.juulil loodi Orgaanilise sünteesi harulaboratoorium (juhendaja dots. Heiki Timotheus).
- 1986.a. 14.oktoobril eraldus Keemilise kineetika ja katalüüsi laboratooriumist Bioorgaanilise keemia laboratoorium (juhendajad prof. Viktor Palm ja dots.Jaak Järv)

Esimesed kümme aastat TRÜ keemiaosakonna töötamise ajast kulus õppetöö korraldamisele ja noorte keemikute kaadri ettevalmistamisele ülikooli enda tarbeks. Alates 1950.aastate lõpust võeti suund teaduse arendamisele, mis parandas oluliselt kaadri kvalifikatsiooni ning võimaldas tõsta õppetöö sisulist taset.

Eelmine ülevaade õppetööst ja kaadri ettevalmistamisest TRÜ keemiaosakonnas (vt. "TRÜ keemiaosakond. Sissejuhatus erialasse I", Tartu, 1978, lk. 3-9) oli koostatud kümme aastat tagasi. Möödunud kümneaastakul (1977-1986) stabiliseerus vastuvõtt keemiaosakonda 50-le üliõpilasele aastas. Tingituna vastuvõtu suurenemisest (kuni 1963. aastani oli vastuvõtt üldiselt 25-30 üliõpilast, ajavahemikus 1964-1977 oli see keskmiselt 40 üliõpilast) ja noorte huvi langusest keemia ja teiste täppisteaduste vastu, hakkasid ilmnema raskused osakonna vastuvõtuplaani täitmisel. Alates 1982.aastast on igal aastal tulnud I kursuse komplekteerimisel kasutada täiendavat vastuvõttu ja täita põhikonkursil vabaks jäänud kohad peamiselt teistelt erialadelt ületulnud üliõpilaskandidaatidega. Tabelis I tuuakse andmed keemiaosakonna komplekteerimise kohta aastate lõikes.

Üldse on keemiaosakonnas 40 aasta vältel (1947 - 1986) õppima asunud 1445 uut üliõpilast. Osakonna töötamise esimesel kümneaastakul sai vastu võetud 240, teisel - 286, kolmandal - 420 ja neljandal 499 I kursuse üliõpilast. Vastuvõtu enam kui kahekordne suurendamine peegeldab keemikute ja kee-

miaõpetajate kaadri vajaduse kasvu meie vabariigis.

Tabel I

Aasta	Vastu- võtu- plaan	Võeti vastu			Kokku
		Ette- valmistus- osakonnast	Põhi- konkur- siga	Täiendava konkur- siga	
1977	40	-	40	-	40
1978	50	I	48	4	53
1979	50	-	36	14	50
1980	50	2	48	-	50
1981	50	-	50	-	50
1982	50	-	35	15	50
1983	50	-	22	30	52
1984	50	-	22	28	50
1985	50	-	34	20	54
1986	50	-	32	18	50
1987	60	I	32	27	60

Keemiaosakonna lõpetanud spetsialistide üldarv ajavahe-
mikus 1952-1986 ulatub 900-ni. Vastuvõtu üldarv aastatel 1947-
1981 oli 1180. Seega on 76,3 % osakonda õppima asunud üliõpi-
lastest selle ka lõpetanud. Tabeli 2 andmetest selgub, et lõ-
petamise protsent jäi aastatel 1977-1976 keskmisele tasemele.
Ainsaks märkimisväärseks negatiivseks kõrvalekaldeks oli
aasta 1984, millal lõpetajaid oli ainult 48 % vastuvõetutest
Juhime tähelepanu asjaolule, et 1984.a. lõpetanud kursus
komplekteeriti 1979.a. osaliselt täiendava konkursi abil (vt.
tabel I).

Võib arvata, et lähematel aastatel on osakonnal raske
säilitada küllalt kõrget lõpetamise protsenti, sest täienda-
va konkursiga komplekteeritud õpperühmades ei ole üliõpilas-
te keemiku-pedagoogi kutsekindlus alati piisav. Lisaraskusi
põhjustab noormeeste Nõukogude Armeesse kutsumine ülikooli-
õpingute ajal, mis sai alguse 1983.a. Seetõttu oli 1987. aas-
tal vaid 19 lõpetajat 50-st I kursusel 1982. aasta sügisel
õppima asunud üliõpilasest. Samuti on väike (oletatavasti 25)

ka 1988. aastal lõpetavate keemikute-keemiaõpetajate arv.

Tabel 2

Aasta	Vastuvõtt	Aasta	Lõpetajaid	Lõpetamise %
1972	42	1977	35	83,3
1973	41	1978	28	68,7
1974	40	1979	29	72,5
1975	44	1980	40	90,9
1976	42	1981	33	78,8
1977	40	1982	30	75,0
1978	53	1983	44	83,0
1979	50	1984	24	48,0
1980	50	1985	43	88,0
1981	50	1986	39	78,0

TRÜ keemiaosakonnas õppivate noorte hulgas on esindajaid praktiliselt kõikidest Eestimaa linnadest ja rajoonidest. Lõpetajatelt laekunud andmetest* võib järeldada, et ligikaudu pooled osakonna 1977-1986.a. lõpetanutest on pärit Tartust või Tallinnast. Seejuures on Tartust pärit noorte erikaal (28,2 % kõikidest lõpetanutest) suurem kui Tallinna oma (20,3 %). Teistest linnadest on rohkem üliõpilasi tulnud Pärnust (5 %), Jõgevalt (3 %), Kohtla-Järvelt (2,5 %), Viljandist (2 %) jm. Viimase 15 aasta jooksul on kõige rohkem edasiõppijaid keemiasse tulnud järgmistest keskkoolidest: Tartu 5., I. ja 2., Tallinna 21. ja 44. Keskkool.

Toodud andmeid on huvitav kõrvutada varasema perioodi näitajatega. Ajavahemikus 1947-1971 keemiaosakonda astunud noorte hulgas oli tartlasi 34,4 % ja tallinlasi 14 %. Teistest vabariigi linnadest olid kõige rohkem esindatud Viljandi (4,5 %), Pärnu (4,4 %) ja Võru (2,5 %). Seega on aegade

* Ankeetküsitluse TRÜ keemiaosakonna aastatel 1977 - 1985 lõpetanute seas korraldas üliõpilane Eda Tarend. Üksikasjalikud tulemused on antud tema diplomitöös "Keemikute kaadri ettevalmistamine TRÜ-s ja selle rakendamine", Tartu, 1986.

jooksul Tartu, Viljandi ja Võru koolidest TRÜ keemiaosakonda tulnud õppurite osakaal vähenenud. Positiivselt tuleb rõhutada Tallinna noorte erikaalu kasvu keemiaüliõpilaste hulgas. Arvestades Tallinnas asuvate töökohtade suurt osatähtsust lõpetanute töökohtade seas peaks see kasvutendents jätkuma.

Üliõpilaste jaotumine kitsamate erialade järgi toimub põhiliselt III kursusel. Traditsiooniliste erialade kõrval tuleb märkida mõnede uute spetsialiseerumisvõimaluste esilekerkimist tegeliku elu poolt püstitatud nõudmiste alusel. Bioorgaanilise keemia kitsama eriala üliõpilasgrupp töötab 1980. aastast, esimese rühma selle eriala lõpetajaid saatis ülikool ellu 1982. aastal (varem olid biokeemia eriala lõpetanud üksikud üliõpilased individuaalplaani alusel). ENSV kergetööstuse ministeeriumi taotlusel laseb TRÜ keemiaosakond alates 1985. aastast välja keemikuid naha- ja tekstiilitööstuste jaoks.

Tabel 3

Aastad	Anal. keemia	Anorg. keemia koos ped.eri- aladega	Füüs. keemia	Org. keemia	Bioorg. keemia	Naha ja tekst. keemia	Kokku
1952-1956	24	13	16	33	-	-	86
1957-1961	31	15	15	37	-	-	98
1962-1966	20	6	23	35	-	-	84
1967-1971	28	22	37	41	-	-	128
1972-1976	28	60	33	38	-	-	159
1977-1981	25	48	41	50	1	-	165
1982-1986	38	41	31	33	28	9	180
Kokku	194	205	196	267	29	9	900

Tabelis 3 on esitatud andmed keemiaosakonna lõpetanute jagunemisest kitsamate erialade järgi. TRÜ keemiaosakonna töötamise aja vältel on kõige rohkem lõpetajaid olnud orgaanilise keemia erialal. Anorgaanilise keemia eriala valmistab praegusel ajal ette peamiselt õpetajaid. Selle eriala lõpetajate hulka on tabelis arvatud ka ajavahemikus 1972-1979 ülikooli lõpetanud keemia-füüsika pedagoogid, samuti keemia

pedagoogilise haru lõpetajad. Viimase 10-15 aasta vältel on anorgaanilise keemia eriala olnud väga arvukas, mis kajastab seda suurt nõudmist, mida haridusorganid esitavad meile kvalifitseeritud pedagoogide ettevalmistamiseks.

Kõik keemiaosakonna lõpetanud on kindlustatud erialase tööga. Aegade jooksul on noorte keemikute tööalade jaotus mõnevõrra muutunud, kuid ikka on töölesuunamisel olnud keemikute ja keemiapedagoogide vajadus suurem lõpetajate arvust. Tabelis 4 on toodud keemiaosakonna lõpetanud spetsialistide jaotus tööalade järgi töölesuunamisel. Seejuures on kahe viimase viisaastaku andmeid võimalik võrrelda eelnenud perioodi iseloomustavate keskmiste näitajatega. Vaatlusalusel perioodil 1977-1986 on vähenenud lõpetajate suunamine tööle kõrgkoolidesse, viimasel ajal on vähenenud ka keemikute suunamine ENSV TA instituutidesse. Seetõttu on vähenenud teadusliku uurimistööle suunatud keemikute protsent, viimasel ajal on see olnud keskmiselt 42 %, varem oli vastav näitaja 50-60 %. Ilmselt kajastavad need andmed kõrgkoolide ja teadusasutuste üleminekut ekstensiivarengult intensiivarengule.

Tabel 4

Lõpetamise aja- vahemik	Osakonna lõpetanutest suunati keskmiselt (%)					
	kõrg- haridus- süsteemi	haridus- süsteemi	ENSV TA-sse	muudesse uurimis- asutusse	tööstus- ettevõtte- tesse	muudesse süsteemi- desse
1952-1976	29,2	20,1	19,0	3,3	20,1	8,3
1977-1981	20,6	30,3	26,7	5,5	10,3	6,6
1982-1986	17,3	36,4	15,7	8,4	14	8,2

Suurenenud on keemikute kaadri ettevalmistamine üldharidus- ja kutsekoolidele. Praegusel ajal on haridussüsteemi suunatud juba üle kolmandiku lõpetanutest. Vajadused on aga veelgi suuremad, eriti vajatakse liiterialaga (näit. keemifüüsika) õpetajaid. Kahjuks ei tööta veel süsteem, kus haridusorganisatsioonid suunavad ülikooli keemiahuvilisi noori selleks, et neid keemiaõpetaja kutseks ette valmistada ja lõpetamise järel kodukooli või -rajooni tööle suunata.

TRÜ keemiaosakonna panus tööstus- ja põllumajanduslaboratooriumides ning keskkonnakaitse organites töötavate keemikute ettevalmistamisel on hakanud suurenema. Kontaktide tulemusena ENSV Kergetööstuse Ministeeriumiga alustati keemikute ettevalmistamist vabariigi naha- ja tekstiilivabrikutele. Keemikuid vajavad ka veemajanduse, agrotööstuse ja sanitaar-epidemioloogia süsteemides töötavad laboratooriumid (tabelis 4 on need näidatud muude süsteemide all).

Lõpetajate töökohtade analüüs näitab, et keemikuid vajavate ettevõtete ja asutuste nimistu on muutunud mitmekesisemaks. Laienenud on ka suunamiskohtade geograafia. Kui varasemal perioodil (1952-1976) lõpetanud keemikutest asus Tartus ja Tallinnas tööle vastavalt 44 ja 34 % suunatutest, siis viimasel ajal (1977-1986) on need protsendid olnud vastavalt 35 ja 31 %. Niisiis kolmandik osakonna lõpetanutest asub tööle keemikutena või keemiaõpetajatena väljaspool Tallinnat ja Tartut. Disproportsioon Tallinnast pärit olevate noorte arvu ja Tallinnasse tööle kutsutavate spetsialistide arvu vahel on endiselt suur. Viimane asjaolu on oluliselt raskendanud keemikute suunamisplaani täitmist pikema aja vältel, sest plaanilised töökohad Tallinnas ei kindlusta enamasti noort spetsialisti elamispiinnaga. On iseloomulik, et teistesse Eesti NSV linnadesse (Pärnu, Kohtla-Järve, paljud väikelinnad) suuname tööle vaid umbes pooled vastavast linnast pärit olevatest noortest.

Kuigi keemikud varasemast paremini jäävad kindlaks suunamisel saadud töökohale, võib siiski märkida kaadri äravoolu haridussüsteemist ja teadusasutustest. Ajavahemikus 1977-1985 haridussüsteemi suunatud 101st keemiaõpetajast töötab mittetäielikel andmetel praegu õpetajana 73; samas ENSV TA instituutidesse ja teistesse uurimisasutustesse suunatud 87st töötajast töötab uurimistööl praegu 72 spetsialisti. Kõrgkoolidesse tööle suunatud keemiaosakonna lõpetanute arvus suuremaid muutusi suunamisjärgsetel aastatel pole täheldatud. Suunamisega võrreldes on suurenenud tööstuses, põllumajanduses ja teistel elualadel töötavate keemikute arv. Kehtiv süsteem, mille järgi spetsialistide vajadus peab olema fikseeritud mitu aastat enne nende tööleasumist, ei võimalda suu-

namisel alati arvestada reaalselt spetsialistide vajadust. Suunatud eriteadlaste äravool võib olla tingitud ka sellest, et mitmel pool lahenevad aeglaselt noorte spetsialistide korteriküsimused.

Aastatel 1952-1986 on TRÜ keemiaosakond andnud vabariigi uurimisasutustele, tööstusele, põllumajandusele, haridus- ja tervishoiusüsteemile 900 keemikut ja keemiapedagoogi. Paljud lõpetanuteist on kujunenud tunnustatud teadlasteks või väljapaistvateks tootmisjuhtideks. Osakonna lõpetanute hulgas on 12 teaduste doktorit ja 140 kandidaati. Osakonna lõpetajad on saavutanud edu noore põlvkonna õpetamisel, mida on real juhtudel ära märgitud teenelise õpetaja aunimetuse omissamisega või edutamisega juhtivatele kohtadele haridussüsteemis.

Tabel 5

	1950	1955	1960	1965	1970	1975	1980	1985
Kateedrite õppejõud	17	23	18	19	22	24	28	28
Kateedrite lepingulised teadustöötajad	-	-	5	2	12	38	44	42
Laboratooriumide teadustöötajad	-	-	5	12	16	23	28	37
Kokku teaduslik-pedagoogilist kaadrit	17	23	28	33	50	85	100	107
Teaduste kandidaatide j. doktorite arv	6	4	3	8	20	36	38	44

Keemiateaduse arendamisega ja keemia rakendusalaadega tegelevad edukalt osakonna kõik kolm kateedrit, kolm probleem-laboratooriumi ja üks harulaboratoorium. Teadusmaailmas on laialdase tunnustuse võitnud TRÜ tööd teoreetilise orgaanilise keemia, elektrokeemia ja luminestsentsi alal. Igati huvipakkuvaid ja praktiliselt väärtuslikke tulemusi on andnud meie keemikute osavõtt keskkonnakaitse aktuaalsete probleemide lahendamisest. Märkida tuleb samuti ülikooli keemikute

saavutusi biokeemias, orgaanilises sünteesis, keemia õpetamise metoodikas ja teistel aladel.

Ülevaate keemiaosakonna kateedrite ja laboratooriumide teaduslik-pedagoogilise kaadri dünaamikast möödunud 40 aasta vältel annab tabel 5. Õppejõudude üldarv on viimasel aastakümnel jäänud muutumatuks, mis näitab üliõpilaste arvu stabiliseerumist osakonnas. Olulist kasvu võib märkida teadustöötajate osas, sest alates 1960. aastate algusest on pidevalt suurenenud teaduslaboratooriumide koosseis ning 1970. aastate algusest ka lepingulistest uurimistöödest osavõtivate isikute arv. 1986.a. lõpuks oli keemiaosakonnas koosseisulisi töötajaid 152, kellest 109 olid kõrgharidusega teaduslik-pedagoogilised töötajad. Teadusliku kraadiga töötajaid oli 46, neist doktorikraadiga 6. Teaduslikku kraadi omab 89% õppejõududest ja 38% laboratooriumide teaduslikest töötajatest. Osakonna kollektiiv täidab edukalt keemikute kaadri ettevalmistamise ning aktuaalsete teaduslike probleemide lahendamise ja teadussaavutuste praktikasse juurutamise ülesandeid.

KEEMIAÕPETAJATE KOOLITUSE PROBLEEME

A.Tõldsepp

Üld- ja kutsekooli reform ning kõrgkooli uutmise ideed seostuvad orgaaniliselt õpetajate ettevalmistamise protsessis. Alanud muudatuste ajajärk keemia üldhariduse eesmärkides, sisus ja õppetöö korralduses eeldab ka vastava koolituse saanud keemiaõpetajate kaadri olemasolu. Meie üld- ja kutsekool vajab mitte ainult heade ainealaste teadmistega, vaid ka kõrge pedagoogilise meisterlikkuse ja taktiga loominguliselt mõtlevat õpetajat, kes alati suhtub positiivselt valitud elukutsesse. Nende kutseomaduste kujundamine nõuab aga keemiaõpetajate ettevalmistamise printsiipide, õppetöö organiseerimise vormide ja õppemeetodite põhimõttelist muutmist, mis moodustabki õpetajaid koolitavate kõrgkoolide uutmise tõelise sisu. Keemiaõpetajate ettevalmistamise tõhustamisest on mõtet rääkida ainult lähtudes konkreetsetest tingimustest vabariigis, arvestades olemasoleva õpetajatekaadri sotsiaaldemograafilist struktuuri, muutusi koolivõrgu planeerimises ja õppetöö korralduses.

Aasta-aastalt on kasvanud Tartu Riikliku Ülikooli haridusega keemiaõpetajate osakaal vabariigis, moodustades 1984/85. õppeaastal 40,1 % kõigist keemiat õpetavatest õpetajatest (vt. tabel 1). E.Vilde nimelise Tallinna Pedagoogilise Instituudi kasvandike osa seevastu on langenud ühele viiendikule, täpsemalt 22,1 %-le. Et ligemale kolm aastakümnet viimatimainitud kõrgkool enam keemiaõpetajaid ei koolita, on täheldatud tendents igati seaduspärane. Kui aga arvestada ka Tallinna ja Tartu õpetajate Instituudi lõpetanute arvu vähenemist pensionile siirdumise tõttu, ei ole meie ülikooli haridusega keemiaõpetajate juurdekasv olnud siiski täiesti ootuspärane. Mõneti on kasvanud keemiaõpetajatena töötavate EPA ja TPI lõpetanute arv ja seda eeskätt linna keskkoolide õpetajaskonna hulgas. Veidi on vähenenud teiste NSVL kõrgkoolide kasvandike osa vene õppekeelega koolide keemiaõpetajate-na. Endiselt annavad siin suurima panuse meie vabariigi õpetajatekaadri-le A.Herzeni nimeline Leningradi Riiklik Peda-

Tabel 1

Vabariigi keemiaõpetajate jaotus lõpetatud õppeasutuse järgi

Õppe- asutus	Linna keskkoolid		Maa keskkoolid		Linna 8-kl. koolid		Maa 8-kl. koolid		Kokku		
	1971/72	1984/85	1971/72	1984/85	1971/72	1984/85	1971/72	1984/85	1971/72	1984/85	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
TRÜ	70	121	23	36	7	13	86	78	186	248	
TPedI	72	63	34	15	13	6	51	52	170	136	
Tallinna Õpetajate Instituut	2	1	-	1	3	2	19	5	24	9	
Tartu Õpetajate Instituut	2	1	4	2	2	-	29	14	37	17	
EPA	3	9	4	4	1	3	18	16	26	32	
TPI	5	10	2	1	-	-	-	2	7	13	
Leningradi ¹⁾ RPedI	28	29	4	-	5	2	2	-	39	31	
Pihkva PedI	20	23	2	-	8	3	3	3	33	29	
Teised NSVL kõrgkoolid	46	62	11	2	17	10	26	10	100	84	
Lõpetamata ²⁾ kõrgharidus	5	5	3	4	2	3	12	23	22	35	

Tabeli 1 järg

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Kesk-eri õppeasutused	6	-	6	1	3	-	14	8	29	9
Keskkoolid	4	1	2	-	1	-	29	9	36	10
Kokku ³⁾	258	320	92	62	60	39	299	197	687	618

1) 1971/72.õppeaastal on koos vaadeldud Leningradi Riikliku Ülikooli ja A.Herzeni nim. Leningradi Riikliku Pedagoogilise Instituudi lõpetajad.

2) Lõpetamata kõrgharidusega õpetajad esinevad tabelis kaks korda, ka poolelijäetud õppeasutuse juures.

3) 1971/72 õppeaastal arvestati ka õhtu- ja kaugõppekeskkoolide õpetajaid.

googiline Instituut ja Pihkva Pedagoogiline Instituut.

Kui arvestada siinkohal aga tõsiasi, et kõrvuti keemiaosakonnaga valmistab keemiaõpetajaid ette ka bioloogia-geograafia- ja teaduskond, aeg-ajalt isegi mõlemas osakonnas ja et kõik keemiaõpetajana töötavad ülikooliharidusega õpetajad pole kaugeltki keemiaõpetaja kutsega, kerkib tõsise probleeminna päevakorda keemiaosakonna lõpetanute kutsepüsivus. Selle probleemi olemasolule viitab ka õpetajate jaotus vanuse ja tööstaaži järgi, mille vahel on alati kõrge positiivne korrelatsioon. Vabariigis kasvab noorte, alla 30 aastaste ning pensioniikka jõudnud või peatselt jõudvate keemiaõpetajate arv. Alla 5-aastase tööstaažiga keemiaõpetajaid on meil 23 %, enam kui 25 aastat on üldkoolis töötanud aga 32,7 % õpetajatest. Ligemale kümne aasta vältel keemia-füüsika õpetaja kutse saanuist töötab praeguseks veel haridussüsteemis 15 õpetajat.

Tulevikukooli seisukohalt on murettekitavaks näitajaks meie keemiaõpetajate haridustase. Ehkki kõrgharidusega õpetajate arv on enamike koolitüüpide osas pidevalt kasvanud, lähenedes linnakeskkoolide puhul 100 %-le, on meil siiski ka veel ümmarguselt 10 % ilma kõrgharidusest keemiaõpetajaid (vt. tabel 2). Kõrgharidus ei tähenda aga kaugeltki igal juhul veel keemiaõpetaja kvalifikatsiooni. Nii ulatubki ilma eriettevalmistuseta õpetajate arv vabariigi keemiaõpetajate hulgas ühe kolmandiku piirimaile. Kõige raskemaks läheb muidugi maa 8-klassilistel koolidel, kus kõrgharidusegagi keemiaõpetajate protsent on vaid 80,2. Tulevikukooli õppeplaanide kohaselt antakse ilmselt juba põhikoolis kogu keemia üldharidus. See tähendab, et iga keemiat õpetav õpetaja peab tundma ja suutma õpilastele edastada kogu koolikeemiat. Ent reserve vabariigi keemiaõpetajate haridustaseme tõstmiseks leidub, kui arvestada, et enamik kesk- ja kesk-eriharidusega keemiaõpetajatest ei ole veel 30 aastasedki. Linnade ja rajoonide haridusosakondadel tuleks suunata need kõrgharidusest noored õpetajad ülikooli oma haridusteed jätkama.

Üldkooli lõpetajate keemiateadmiste ja -oskuste kvaliteet, eriti aga nende huvi aine vastu ja suhtumine keemiaga seotud elukutsetesse sõltuvad esmajoonel õpetaja metoodika-

Tabel 2

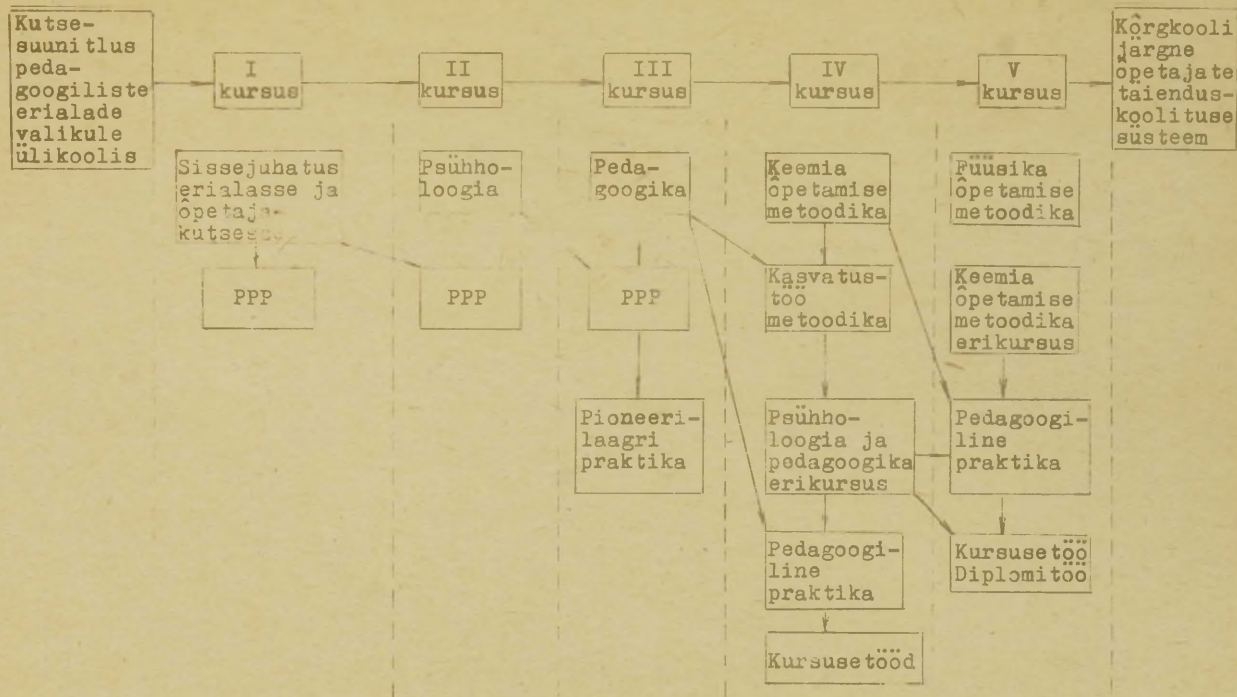
Vabariigi keemiaõpetajate jaotus
mõningate sotsiaal-demograafiliste näitajate järgi

Kooli tüüp	Koolide arv (%-des)		Keemiaõpetajate arv (%-des)		Meesõpetajate arv (%-des)		Kõrgharidus (%-des)		Keskm.õpetajatöö staaz (aastates)	
	1971/72	1984/85	1971/72	1984/85	1971/72	1984/85	1971/72	1984/85	1971/72	1984/85
Linna keskkoolid	28,7	39,9	37,5	51,8	14,3	8,4	96,2	98,1	13,6	17,5
Maa keskkoolid	11,7	9,9	12,6	10,0	21,6	24,2	90,0	91,9	15,9	15,7
Linna 8-kl. koolid	9,1	8,8	8,3	6,3	6,7	10,3	93,3	82,1	14,0	18,8
Maa 8-kl. koolid	50,5	41,4	41,6	31,9	21,3	25,9	76,9	80,2	17,8	17,5
Kokku	100,0	100,0	100,0	100,0	17,5	15,7	87,4	90,8	14,8	17,4

alastest teadmistest, tema enda hoiakutest ja suhtumisest nii keemiasse kui oma kutseesse, loomingulisest lähenemisest õpetajatöösse. Valmisoleku kõigeeks selleks peab ka keemiaõpetajate puhul kindlustama pedagoogika- ja metoodika-alane ettevalmistus, mis moodustab keemiaõpetajate kogu koolituse keskseima ja ühtlasi süsteemiloova osa. Vaid läbi pedagoogilispühholoogiliste distsipliinide prisma suudab keemiaõpetaja õigesti hinnata teaduse ja tehnika nüüdisaavutuste kasvatuslikke ja õpetuslikke funktsioone ning neid realiseerida oma igapäevatöös.

Eesmärgiga tõhustada tulevaste keemiaõpetajate metoodika-alast ettevalmistust ning tagada nende senisest suurem õpetajameisterlikkus ja kutsekindlus taastati TRÜ keemiaosakonnas 1985/86. õppeaastast pedagoogiline haru koos eraldi vastuvõtuga sellele erialale. Pedagoogilise haru õppeplaani on koostatud metoodika-alase ettevalmistuse järjepidevuse ja terviklikkuse printsiibi kohaselt, mis eeldab kompleksset ja integratiivset lähenemist õpetajate koolitusele kõigil selle etappidel. Kui aga rääkida keemiaõpetajate pedagoogika- ja metoodika-alase ettevalmistuse terviklikust süsteemist laiemas tähenduses, peaks see haarama ka üldkoolis tehtava töö kutse-suunitluse valdkonnas ning kõrgkooli järgse õpetajate täienduskoolituse (vt. joon. 1).

On selge, et ainuüksi hea õppeplaan veel head õpetajat ei koolita. Ka selle realiseerimisel on tarvis arvestada neid samu metoodilisi lähtekohti, millele tuginedes uus õppeplaan koostati. Kompleksne ja integratiivne lähenemine keemiaõpetajate metoodika-alasele ettevalmistusele eeldab õpetamise metoodika kursuste senisest tihedamat seost üldteaduslike, ühiskondlik-poliitiliste, psühholoogilis-pedagoogiliste ning keemia eriainetega tsüklitega. Uuele kvalitatiivsele tasandile peab kindlasti jõudma integratsioon keemia õpetamise metoodika ja keemia ülejäänud distsipliinide vahel. Tulevase keemiaõpetaja koolituse seisukohalt on äärmiselt oluline, et alates esimeste õppeainete omandamisest kõrgkoolis tunneks üliõpilane ennast juba õpetajana, kes oskab hinnata mistahes keemiateadmissi ja -oskusi eelseisva kutsetöö seisukohalt. Iseenesestki mõistetavalt ei ole jutt siin kogu erialase ettevalmistuse pe-



Joonis 1. Keemiaõpetajate metoodika-alase ettevalmistuse terviklik süsteem.

dagogiseerimisest, ent kutseasuunitlusele tuleb küll juba mõelda nii anorgaanilise kui ka orgaanilise keemia kursuste õpetamisel. Kõik see omakorda tõstatab vajaduse õpetada neid õppeaineid tulevastele õpetajatele teoreetilis-eksperimentaalharu üliõpilastest lahus. Keemiaõpetajate metoodika-alase ettevalmistuse süsteemi terviklikkuse aitab tagada ka teooria ja praktika senisest vahetum ühendamine juba õppeplaani tasandil. Olulisemad muutused selles osas on uus ja paindlikum pedagoogilise praktika süsteem, mis läbib õpetajate koolituse kõiki etappe ning kursusetööde arvu kasv kolmele varajasele ühe kursusetöö asemel.

Esmakordselt keemiaõpetajate ettevalmistamisel rakendatakse meil 2.-5. semestrini nn. pidevat pedagoogilist praktikat (lühendatult PPP) kõrvuti tunniplaani kohase õppetööga. Et tegemist on täiesti uue õppetöö organiseerimise vormiga, on selle korralduses esialgu veel paljugi diskussioonilist, tema väärtus aga õpetajate metoodika-alase koolituse järjepidevuse ja terviklikkuse kindlustamisel küll kahtlusi esile ei kutsu. Juba praegu tutvuvad üliõpilased PPP raames nii koolide kui ka kooliväliste lasteasutuste süsteemiga, õpivad videotreeninguil suhtlemisoskusi, saavad ülevaate kutseasuunitluse teooriast ja praktikast, koguvad õppekursioonide korraldamiseks vajalikke teadmisi ja oskusi.

Keemiaõpetajate kutsealase koolituse tervikliku süsteemi dünaamikat arvestavalt võib selle jagada kolmeks omavahel seotud etapiks. Igat etappi iseloomustavad oma taotlused, oodatavad muutused üliõpilaste teadmistes, oskustes ja hinnangutes ning nende saavutamiseks rakendatavad õppetöö organiseerimise vormid (vt. tabel 3). Esimene etapp kutsealases ettevalmistuses peab soodustama üliõpilaste kohanemist õppetööga ülikoolis ja looma vajaliku motivatsiooniseme keemiaõpetaja kutse omandamiseks. Tihti saavad siin määravaks ühe või teise õppeaine või selle osa omandamise eesmärgid, mille täpne väljatoomine aitab käivitada saavutusmotiivi. Õiged arusaamad õpetaja kutseprestiizist ja pedagoogilisest taktist rajavad tee edaspidisele kutsekindlusele, mis kõik lõppkokkuvõttes avaldub üliõpilaste valmisolekus õppida keemiaõpetajaks. On selge, et lühike tutvustava iseloomuga kursus

Tabel 3

Keemiaõpetajate kutsealase ettevalmistuse etapid

Taotlused	Õppetöö organi- seerimise vormid	Oodatavad tulemused
Esimene etapp: I kursus		
Esialgne metoodika-alane ettevalmistus:	Loengud	Üliõpilaste valmidus
- kohanemine õppetööga kõrg- koolis,	Seminarid	keemiaõpetaja kutse
- kutsesuunitlus,	Praktikumid	omandamiseks
- kutsekindlus,	Referaatide koostamine	
- algteadmised tööks üldkoo- lis,	PPP	
- keemia-alane ettevalmistus suunatud õpetajakutsele	ÜTÜ	
Teine etapp: II-IV kursus		
Metoodika-alaste teadmiste süsteemi kujundamine seosta- tuna pedagoogika- ja keemia- alaste teadmistega:	Loengud	Teadmiste ja oskuste süs- teem keemia õpetamisega
- koolitöö oskuste ja koge- muste omandamine,	Seminarid	seotud küsi- muste iseseis-
- pedagoogi iseseisvuse ku- junemine,	Praktikumid	vaks lahenda- miseks
- teadustööks vajalike tead- miste ja kogemuste omanda- mine	Kursusetööd	
	Pedagoogiline tutvumispraktika	
	PPP	
	ÜTÜ	
Kolmas etapp: V kursus		
Tervikliku õpetajatööks va- jaliku teadmiste ja oskuste süsteemi kujundamine üksi- kutes distsipliinides oman- datud teadmiste integratsi- ooni alusel	Loengud	Õpetajatööks vajalike isik- suse omaduste kujunemine, po- siitiivne suh- tumine õpeta- jakutsesse
	Seminarid	
	Eripraktikumid	
	Ped.põhipraktika	
	Kursusetöö	
	Diplomitöö	
	ÜTÜ	

"Sissejuhatus erialasse ja õpetajakutsesse" veel täies ulatuses sellist valmidust ei anna. Sellepärast ongi oluline orienteerida ka anorgaanilise keemia õpetamine nimetatud valmiduse saavutamisele.

Teine etapp keemiaõpetajate kutsealases ettevalmistuses annab üliõpilastele teadmiste ja oskuste süsteemi kõigi õppeainete tsüklite kaupa. Selle etapi jooksul peavad kujunema nii praktilise koolitöö oskused ja kogemused kui ka tulevase keemiaõpetaja pedagoogiline iseseisvus. Kahe kursusetöö kaudu puutub nüüd iga keemiaosakonna üliõpilane vahetult kokku ka teadustööga valitud erialal.

Kolmas etapp keemiaõpetajate kutsealases koolituses on täielikult integratiivse iseloomuga. Leiab aset kõigi omandatud teadmiste ja oskuste vaheliste seoste loomine, kus süsteemiloojaks lähtekohaks on metoodika-alased teadmised ja oskused. Kogutud teadmiste ja oskuste integratsiooni ideest lähtuvad sellel etapil õpetatavad erikursused keemia õpetamise metoodikast ja eripraktikum, integreeriva iseloomuga on ka nüüd ilma tunniplaanilise õppetööta toimuv 8-nädalane pedagoogiline põhipraktika. Esimesed kaks kursusetööd viivad tulevase keemiaõpetaja enamasti mõnda kitsasse ainevaldkonda, olgu see siis kas pedagoogikast, keemia õpetamine metoodikast või keemia ajaloo. Kolmas, viimane kursusetöö see, et eeldab juba sellist probleemipüstitust, mille lahendamiseks tuleb rakendada nii keemia kui ka pedagoogika- ja metoodika-alaseid teadmisi nende tihedas omavahelises seoses. Ainult sellisena esitatud ja ka lahendatud kursusetööst saab kasvada välja õppe-kasvatustöö päevakajalisi küsimusi käsitlev diplomitöö. Igati loomulik oleks sellelt oodata ka autori omapära, loomingulist lähenemist ja õpetaja isiksuse kujunemise algust, sest ainult loovalt oma töösse suhtuvad kursused suudavad edukalt toime tulla kõigis õppe-kasvatustöö lülides. Selliseid keemiaõpetajaid vajab arvukalt tuleviku kool.

Kirjandust

1. Toompärg, M. Eesti NSV keemiaõpetajate kaadri olukorrast ja selle planeerimisvõimalustest.- Diplomitöö, Tartu, 1985, 111 lk.

2. Veimer, R. Eesti NSV keemiaõpetajate kaadrist. — Diplomitoõ, Tartu, 1972, 202 lk.
3. Нгуен Кыонг. Концепция непрерывной методической подготовки учителя химии во Вьетнаме. — Автореферат дисс. д-ра пед. наук. Ленинград, 1987, 39 с.
4. Тоомпярг М. К вопросу анализа кадров учителей химии республики. — Тезисы докладов конференции по гуманитарным и естественным наукам СНО. Химия. Тарту, 1985, с. 40–41.

S I S U K O R D

I.Koppel, H.Laanpere, M.-L.Allsalu, H.Kokk, H.Kuus. ANA- LÜÜTILISE KEEMIA KATEEDER AASTATEL 1977-1987.	3
U.Palm. ELEKTROKEEMIA ARENGUST TARTU ÜLIKOO LIS L ÄBI AE- GADE.	10
V.Palm, I.Koppel, M.Karelsen, J.Järv. TEADUSLIKUST UURI- MISTÖÖST FÜÜSIKALISE ORGAANILISE KEEMIA, KEEMILISE FÜÜSIKA, ORGAANILISE PEENSÜNTEESI JA BIOORGAANILISE KEEMIA ALAL (1977-1987)	23
V.Past. KEEMIKUTE KOOLITAMISEST TARTU ÜLIKOO LIS	32
A.Tõldsepp. KEEMIAÕPETAJATE KOOLITUSE PROBLEEME	43

ХИМИЧЕСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ТГУ 1977-1987.
Материалы для пере курсников отделения химии.
На эстонском языке.
Тартуский государственный университет.
ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Оликооли,18.
Vastutav toimetaja R. Pullerits.
Paljundamisele antud 20.03.1989.
MB 01405.
Formaat 60x84/16.
Roteatoripaber.
Masinakiri. Rotaprint.
Tingtrükipoognaid 3,26.
Arvestuspoognaid 2,98. Trükipoognaid 3,5.
Trükiarv 400.
Tall. nr. 62.
Hind 10 kop.
TRÜ trükikoda. ENSV, 202400 Tartu, Tiigi t. 78.